

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 2 月 10 日 (10.02.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/011995 A1

(51) 国際特許分類: B41M 5/38

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/011512

(22) 国際出願日: 2004 年 8 月 4 日 (04.08.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2003-287000 2003 年 8 月 5 日 (05.08.2003) JP  
特願2004-120094 2004 年 4 月 15 日 (15.04.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 王子製紙株式会社 (OJI PAPER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040061 東京都中央区銀座 4 丁目 7 番 5 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 良正 (TANAKA, Yoshimasa) [JP/JP]; 〒1360074 東京都江東区東砂 4-24-3-1306 Tokyo (JP). 川村 正人 (KAWAMURA, Masato) [JP/JP]; 〒2250014 神奈川県横浜市青葉区荏田西 1-5-18 Kanagawa (JP). 塚田 力 (TSUKADA, Chikara) [JP/JP]; 〒2300074 神奈川県横浜市鶴見区北寺尾 3-15 A502 Kanagawa (JP). 内田 恭子 (UCHIDA, Kyoko) [JP/JP]; 〒1560045 東京都世田谷区桜上水 1-25-2 Tokyo (JP). 大西 俊和 (ONISHI, Toshikazu) [JP/JP]; 〒2300074 神奈川県横浜市鶴見区北寺尾 3-15 B-403 Kanagawa (JP). 中居 達 (NAKAI, Toru) [JP/JP]; 〒3400003 埼玉県草加市稲荷 6-14-48-306 Saitama (JP). 立花 和幸 (TACHIBANA, Kazuyuki) [JP/JP]; 〒1680082

東京都杉並区久我山 2-19-1 富士見ヶ丘寮 304 Tokyo (JP). 篠原 英明 (SHINOHARA, Hideaki) [JP/JP]; 〒2020022 東京都西東京市柳沢 2-14-15-912 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 37 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMAL TRANSFER RECEPTIVE SHEET, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND METHOD OF IMAGE FORMING THEREWITH

(54) 発明の名称: 熱転写受容シート、その製造方法及びそれを用いた画像形成方法

(57) Abstract: A thermal transfer receptive sheet comprising a sheet support and, sequentially superimposed on at least one surface thereof, an interlayer containing hollow particles and an image receptive layer, characterized in that the hollow particles have an average particle diameter of 0.2 to 35  $\mu\text{m}$  and a volume hollow ratio of 30 to 97% and that the surface of the thermal transfer receptive sheet exhibits a degree of printing smoothness ( $R_p$  value), measured 10 msec after initiation of pressure application at an applied pressure of 0.1 MPa by means of a microtopograph, of 1.5  $\mu\text{m}$  or less. There is further provided a process for producing the same.

(57) 要約: シート状支持体の少なくとも一面に、中空粒子を含有する中間層、画像受容層を順次形成した熱転写受容シートにおいて、前記中空粒子の平均粒子径が 0.2 ~ 35  $\mu\text{m}$  で、かつ体積中空率が 30 ~ 97% であり、さらに前記熱転写受容シート表面の、マイクロトポグラフを用いて、印加圧力 0.1 MPa、加圧開始 10 m 秒後に測定された印刷平滑度 ( $R_p$  値) が、1.5  $\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする熱転写受容シートおよびその作成方法を提供する。



WO 2005/011995 A1

## 明 細 書

熱転写受容シート、その製造方法及びそれを用いた画像形成方法

## 技術分野

本発明は、熱転写シート（インクリボン）と重ね合わせ、サーマルヘッドにより、インクリボンの染料を熱転写して画像を形成する熱転写受容シートに関するものである。更に詳しく述べるならば、本発明は、特に染料熱転写プリンターに適し、シート状支持体と画像受容層の間に、中空粒子を含む中間層を有する熱転写受容シート（以下、単に「受容シート」とも称する場合がある。）、その製造方法、及びそれを用いた画像形成方法に関するものである。

## 背景技術

近年サーマルプリンターが注目され、特に鮮明なフルカラー画像がプリント可能な染料熱転写プリンターが注目されている。染料熱転写プリンターは、インクリボンの染料を含む染料層と、受容シートの染料染着性樹脂を含む画像受容層（以下、単に「受容層」とも称する場合がある。）とを重ね合わせ、サーマルヘッドなどから供給される熱により、染料層の所要箇所の染料を所定濃度だけ受容層上に転写して画像を形成するものである。インクリボンは、イエロー、マゼンタおよびシアンの３色、あるいはこれにブラックを加えた４色の染料層領域を順次有する。フルカラー画像は、インクリボンの各色の染料を受容シートに順に繰り返し転写することによって得られる。このような染料熱転写方式のプリンターでは、受容シートが枚葉の状態で供給されるのが一般的である。

染料熱転写方式は、コンピューターによるデジタル画像処理技術

等の発達により、記録画像の画質等が格段に向上し、その市場を拡大している。またサーマルヘッドの温度制御技術の向上にともない、プリントシステムの高速、高感度化への要求が高まっている。そのためサーマルヘッド等の加熱デバイスの発熱量を、如何に効率よく画像形成に利用するかが重要な技術課題となっている。またプリンターの低価格化、構造の簡略化等が要望されており、サーマルヘッドによる印画圧の低下や、ヘッド高寿命化等も技術課題となっている。現在、A 6 サイズ 1 枚を 3 0 秒以内に印画可能なプリンターも発売されており、今後も更に印画の高速化への要求が高まることが予想される。

一般に、高画質、高濃度の画像を効率良く形成するために、支持体上に染料染着性樹脂を主成分とする受容層を設けた受容シートが用いられるが、支持体用基材として、通常のフィルムを使用すると、平滑性に優れるものの、サーマルヘッドからの熱が基材に逃げて記録感度の不足を生じたり、またフィルムでは十分なクッション性がないことから、インクリボンと受容シートとの密着性が不足して、濃度ムラ等が発生する。

この様な問題を解決するために、支持体として発泡フィルムを紙類等の芯材層と貼り合わせた支持体（例えば、特開昭 6 1 - 1 9 7 2 8 2 号公報（第 1 頁）参照。）、ポリオレフィン樹脂等の熱可塑性樹脂を主成分とし、ボイド（空隙）構造を含む 2 軸延伸フィルム（合成紙）を紙類等の芯材層と貼り合わせた支持体等が提案されている（例えば、特開昭 6 2 - 1 9 8 4 9 7 号公報（第 1 頁）参照。）。これらの支持体を使用した受容シートは断熱性、平滑性に優れるが、紙のような質感が無いことやコスト高になる等の欠点がある。

また、紙類を受容シートの支持体として使用すると、フィルム同

様に記録感度が不足し、フィルムよりクッション性は若干よいものの、紙の繊維の疎密ムラに起因するインクリボンと受容層との密着ムラによって、印画の濃淡ムラが発生する傾向がある。そこで、転写濃度等の改善のために、紙支持体と受容層との間に中空粒子を含有する中間層を設けた受容シートが開示されている（例えば、特開昭63-87286号公報（第1～2頁）、特開平1-27996号公報（第1～3頁）参照。）。この受容シートは、中空粒子含有層の断熱性やクッション性の向上効果により感度は改善されるが、中空粒子の影響を受けて受容シート表面に凹凸を生じる傾向がある。

受容シート表面の凹凸の改善に関しては、中間層に用いられる中空粒子の平均粒子径や中空率を規定して、特定の表面粗さや光沢度等を有する受容シートが提案されている（例えば、特開平9-99651号公報（第1～5頁）、特開2001-39043号公報（第2～3頁）参照。）。また基材シート上に、気泡層及び受容層を含む樹脂層を形成してなる受容シートにおいて、気泡層及び／又は受容層に、平滑化処理を施す方法が提案されている（例えば、特開平6-210968号公報（第2～4頁）参照。）。

しかしながら、従来の測定方法による受容層の表面粗さの値と、実際の染料熱転写プリンターによる画像品質には、必ずしも十分な相関はない。特に、現在のような高速で、低印画圧力のプリンターによる印画では、良好な画像品質は得られ難い。また、中空粒子の体積中空率が高くなると、受容シートの表面が傷つき易くなる。すなわち、印画物を取り扱う際に爪やペン先等がシート表面にあたって傷が発生し易くなり、商品価値を著しく低下させるという問題もある。

さらに、受容シート表面の平滑性を改善するために、複数の層か

らなる多孔性層と、前記多孔性層上に熱可塑性樹脂の押出し法で形成されたラミネート層を設けた受容シートが提案されている（例えば、特開 2 0 0 0 - 2 7 2 2 5 9 号公報（第 2 頁）参照。）。しかし、芯材層側の多孔性層には、攪拌による気泡含有樹脂液や、過大な中空を形成する熱膨張性樹脂が使用されており、十分な平滑性が得難いことや、さらにラミネート層の形成の際に、多孔性層の多孔質構造が熱により変形して潰れること等があり、感度及び画質向上効果は必ずしも満足されるレベルではなかった。また、受容層中に粒径の異なる 2 種以上の微小中空粒子を含有せしめた受容シートが提案されている（例えば、特開平 1 1 - 2 9 1 6 4 7 号公報（第 2 頁）参照。）が、受容層中の場合には、中空粒子による断熱性や、クッション性向上効果が十分に得られず、受容層の染着性などにも悪影響を及ぼし、画像の均一性が不十分となる傾向がある。

さらに、このような中間層を有する受容シートにおいて用いられている中空粒子の隔壁はガラス転移温度の低い重合体材料からなるため、中空粒子は概して耐熱性が乏しく、受容シート製造時の熱及び印画時の熱ヘッドからの熱により、中空粒子が熱変形して潰れることがあり、印画の濃度制御が難しく、また印画部が熱により凹み、外観を損なわれることがあった。そのため、現在の高速プリンターによる印画では、十分な画像品質が得られ難いおそれがある。

さらに、紙を基材とし、中空粒子を含有する層、染料受容層を順次に積層し、受容シート全体のクッション変形率を 1 0 ～ 3 0 % とした受容シートも提案されている。（例えば、特開 2 0 0 2 - 2 0 0 8 5 1 号公報（第 2 ～ 5 頁）参照）。中空粒子の隔壁の材質について、耐溶剤性向上の観点からの選択がされているが、耐熱性についての考慮は全くなされていないため、改善が要望されている。

## 発明の開示

本発明は上記のような事情に鑑みてなされたものであり、従来の受容シートが有する前述の問題点を解消し、特に染料熱転写プリンターに適し、中空粒子を含有する中間層を設けた受容シートにおいて、高価な合成紙や発泡フィルムを使用することなく、合成紙や発泡フィルムと同等の印画濃度を有し、濃淡ムラや白抜けの画像欠陥を改善した、低コスト、高感度、高画質の熱転写受容シート、その製造方法、及びそれを用いた画像形成方法を提供しようとするものである。好ましい態様において、本発明は、圧縮に対する十分な強度を有し、凹みが発生しない上記熱転写受容シートを提供する。さらに好ましい態様において、本発明は、十分な耐熱性も有する上記熱転写受容シートを提供する。

本発明は、以下の各発明を包含する。

(1)シート状支持体の少なくとも一面に、中空粒子を含有する中間層、画像受容層を順次形成した熱転写受容シートにおいて、前記中空粒子の平均粒子径が $0.2 \sim 35 \mu\text{m}$ で、かつ体積中空率が $30 \sim 97\%$ であり、さらに前記熱転写受容シート表面の、マイクロトポグラフを用いて、印加圧力 $0.1 \text{ MPa}$ 、加圧開始 $10 \text{ m秒}$ 後に測定された印刷平滑度(R<sub>p</sub>値)が、 $1.5 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする熱転写受容シート。

(2)前記中間層の厚さが $20 \sim 90 \mu\text{m}$ である、(1)の熱転写受容シート。

(3)前記中間層の全固形分質量に対する、全中空粒子の質量比率が $30 \sim 75$ 質量%である、(1)または(2)の熱転写受容シート。

(4)前記中間層と前記画像受容層との間に積層されたバリア層を有する、(1)～(3)のいずれかの熱転写受容シート。

(5)前記シート状支持体がセルロースパルプを主成分とするシ

ート状支持体である、(1)～(4)のいずれかの熱転写受容シート。

(6) 前記シート状支持体の画像受容層が設けられていない側に、少なくとも高分子樹脂と有機及び／又は無機微粒子とを含有する裏面層を有する、(1)～(5)のいずれかの熱転写受容シート。

(7) 前記熱転写受容シートの、J I S K 7 2 2 0に基づく圧縮弾性率が30MPa以下である、(1)～(6)のいずれかの熱転写受容シート。

(8) 前記中間層が、平均粒子径の異なる2種の中空粒子Aと中空粒子Bとを含有し、各々の中空粒子の平均粒子径 $L_A$  ( $\mu\text{m}$ )と平均粒子径 $L_B$  ( $\mu\text{m}$ )とが下記関係式(1)～(3)を同時に満たす、(1)～(7)のいずれかの熱転写受容シート：

$$L_A = 2 \sim 35 \mu\text{m} \quad (1)$$

$$L_B = 0.2 \sim 9 \mu\text{m} \quad (2)$$

$$0.05 \leq L_B / L_A \leq 0.4 \quad (3)。$$

(9) 前記中間層が、前記中空粒子として、ガラス転移温度が130℃以上である重合体材料により隔壁の形成された中空粒子を含有する、(1)～(8)のいずれかの熱転写受容シート。

(10) ガラス転移温度が130℃以上である重合体材料により隔壁の形成された前記中空粒子の重合体材料が、ニトリル系モノマーを主成分として含有する成分から得られる、(9)の熱転写受容シート。

(11) 前記ニトリル系モノマーが、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 $\alpha$ -クロルアクリロニトリル、 $\alpha$ -エトキシアクリロニトリル、フマロニトリルから選択される少なくとも一種である、(10)の熱転写受容シート。

(12) (1)～(11)のいずれかの熱転写受容シートを用いて、

染料熱転写プリンターにより印画時および／または印画後に、熱転写受容シート表面に対して、 $1.0\text{ MPa}$ 以上の加圧処理を行う画像形成方法。

(13) シート状支持体の少なくとも一面に、中空粒子を含有する中間層、画像受容層を順次形成した熱転写受容シートの製造方法において、前記シート状支持体の少なくとも一面に、平均粒子径が $0.2\sim 35\text{ }\mu\text{m}$ で、かつ体積中空率が $30\sim 97\%$ である中空粒子を含有する中間層用塗工液を塗工、乾燥して前記中間層を設けた後、および／またはこの中間層上に前記画像受容層を設けた後に、加熱ロールとプレスロールからなる一対のロールのニップ部を通して平滑化処理工程を施し、当該熱転写受容シート表面の、マイクロトポグラフを用いて、印加圧力 $0.1\text{ MPa}$ 、加圧開始 $10\text{ m}$ 秒後に測定された印刷平滑度（ $R_p$ 値）を、 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする熱転写受容シートの製造方法。

(14) 前記平滑化処理工程の後に、さらに引き続いて、加圧開放の状態で、熱転写受容シート表面を加熱ロールに接触させて加熱する、厚さ復元処理工程を有する(13)の熱転写受容シートの製造方法。

本発明の受容シートは、染料熱転写プリンターに適し、中空粒子を含有する中間層を有し、濃淡ムラや白抜け等が改善され、低コストで、高感度、高画質記録が可能であり、極めて品質の優れた受容シートである。さらに本発明の画像処理方法により、印画表面の引掻き傷や当て傷等の発生を改善することが可能となった。好ましい態様において、本発明の受容シートは、さらに圧縮に対する十分な強度を有し、凹みが発生しない。さらに好ましい態様において、本発明の受容シートは十分な耐熱性も有する。



## 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の受容シートの平滑化処理（a）、及び平滑化処理＋厚さ復元処理（b）工程を示す概略図を示す。

## 発明を実施するための最良の形態

次に好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

高感度、高画質の画像を得るために、受容シートとしては、印画時、十分にインクリボンと密着し、更にサーマルヘッドの形状に追従して変形し、サーマルヘッドからの熱を効率良く画像形成に利用する必要がある。従って、受容シートとしては、印画時の印加圧力下において受容シート表面の平滑性が高いことが要求される。

本発明において鋭意検討の結果、マイクロプログラフを使用し、印加圧力 0.1 MPa の条件下、加圧開始 10 m 秒（ミリ秒）後に測定した時の、受容シート表面（受容層表面）の印刷平滑度（R<sub>p</sub> 値）を 1.5 μm 以下とすることにより、高感度、高画質の画像が得られることが判明した。R<sub>p</sub> 値は、実質的には 0～1.5 μm であり、好ましくは 0～1.0 μm である。R<sub>p</sub> 値が 1.5 μm を超えると、受容シート表面の平滑性が不足して、受容シートの印画濃度及び印画画質が劣ることがある。

なお、本発明における印刷平滑度（R<sub>p</sub> 値）は、基準平面（プリズム）に圧着した試料表面のくぼみの平均深さに比例した物理量を測定したものであり、測定原理については、日本印刷学会論文集、第 17 巻第 3 号（1978）、日本印刷学会第 60 回春季研究発表会（1978）等に発表されている。一方、製紙業界では、一般的に紙の平滑度を示すのに、ベック平滑度計、王研式平滑度計、あるいはスムースター平滑度計等の空気漏洩量から平滑度を算出する装置が多用されている。しかし、プリンターでの印画を考えた場合、

特定条件における印刷平滑度（ $R_p$  値）が実際の印画における受容シートとインクリボンを介してのサーマルヘッドとの接触状態を良好に再現できることが判明した。

インクリボンから受容シートの受容層に昇華染料が転写され、画像形成される際に、プリンターのサーマルヘッドとプラテンロール間の押し圧力により、受容シートに印加される圧力は、通常  $0.1 \sim 0.5 \text{ MPa}$  程度であり、サーマルヘッドからの熱エネルギーの印加時間は、一般に  $10 \text{ ms}$  以下であり、極めて短時間での加圧下における受容シートの平滑性、即ち受容シートとサーマルヘッドとの接触率が重要であることがわかる。

従来から加圧下でのガラス面と紙との光学的接触率を測定する装置として、正反射平滑度計（「チャップマン平滑度計」ともいう。）が知られている。この正反射平滑度計は熱転写プリントにおける印加圧力を再現可能であるが、接触率の測定値の読み取りは最も速いものでも加圧開始してから数秒かかり、実際の熱転写印画での熱エネルギー印加時間に比較して極めて長時間を要し、実際の印画状態を再現するのにはほど遠い。

一方、印刷平滑度（ $R_p$  値）は、最短で加圧開始後  $10 \text{ ms}$  のプリズム面と紙の光学的接触率を測定することにより算出することが可能であり、この接触率から算出される  $R_p$  値と印画画質の関係を調査した結果、受容シートのプリズムへの加圧圧力  $0.1 \text{ MPa}$  の加圧開始後  $10 \text{ ms}$  後に測定した  $R_p$  値が、印画画質との相関性が高いことが判明した。また測定装置としては、例えば印刷平滑度試験機（光学接触率測定装置マイクロプログラフ、東洋精機製作所製）が使用できる。

また本発明の受容シートの JIS K 7220 に準じて測定された圧縮弾性率は  $30 \text{ MPa}$  以下であることが好ましく、より好ま

しくは3～20MPaであり、特に好ましくは4～16MPaである。受容シートの圧縮弾性率が30MPaを超えると、画質が悪くなったり、印画面にリボンしわが発生して、商品価値が低下することがある。

本発明の受容シートの圧縮弾性率は十分低い値である為、印画時に受容シートがインクリボンを介してサーマルヘッドとプラテンローラーの間に挟まれた時に、受容シート内部が適度に変形してサーマルヘッドと受容シートとの密着性が向上し、優れた記録濃度、画質が得られる。

またサーマルヘッドの熱により、インクリボンは局部的に熱収縮して、しわが発生するが、受容シートの圧縮弾性率が十分に低い為、受容シートがしわの形状に追従して変形することが可能であり、インクリボンに発生したしわの形状は印画面には転写されず良好な外観を示すことができる。しかし圧縮弾性率が高い場合には、受容シートがしわの形状に追従して変形することが十分にできないため、インクリボンに発生したしわの形状は印画面に転写され、外観不良となる。

本発明の受容シートの層構成は、少なくともシート状支持体、中間層、受容層を有する。また、本発明の受容シートは、シート状支持体上に、好ましくは互いに平均粒子径の異なる2種の中空粒子Aと中空粒子Bを含有する中間層、及び受容層が順次形成された構成を有する。さらに、中間層として、更に他の層を設けて2層以上の多層構造とすることも勿論可能である。以下これらの層について詳細に説明する。

(シート状支持体)

本発明のシート状支持体としては、例えば(1)上質紙(酸性紙、中性紙等)、中質紙、コート紙、アート紙、グラシン紙、キャス

ト塗被紙、少なくとも一方にポリオレフィン樹脂などの熱可塑性樹脂層を設けたラミネート紙、合成樹脂含浸紙、エマルジョン含浸紙、合成ゴムラテックス含浸紙、合成樹脂内添紙、熱膨張性粒子を含有する発泡紙、板紙等のセルロースパルプを主成分とする紙類、あるいは（２）ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリスチレンなどの熱可塑性樹脂を主成分としたプラスチックフィルム類、更にこれらの樹脂に非相溶性の樹脂や無機顔料を配合した熔融混合物を押出し機から押出し、更に延伸して空隙を発生させた単層構造または多層構造を有する多孔質延伸フィルム（例えば合成紙、多孔質ポリエステルフィルム）等、あるいはこれらのフィルム同士、又はこれらのフィルムと他のフィルム又は紙等とを積層貼着させた複合フィルム、等が適宜用いられる。

上記の各種シート状支持体のうち、セルロースパルプを主成分とする紙類は熱収縮性が低く、断熱性が良好であり、受容紙としての風合いが良好であり、更に価格も安価であることから好ましく使用される。

本発明のシート状支持体としては、受容層が形成される第１の基材層、粘着剤層、離型剤層、第２の基材層を順次積層した構成でもよく、いわゆるステッカー、シールタイプの構造を有するシート状支持体も勿論使用可能である。

本発明で使用するシート状支持体は１００～３００ $\mu$ mの厚さを有することが好ましい。因みに、厚さが１００ $\mu$ m未満であると、その機械的強度が不十分となり、且つそれから得られる受容シートの剛度が小さく、変形に対する反発力が不十分となり、印画の際に生じる受容シートのカールを十分に防止できない場合がある。また厚さが３００ $\mu$ mを超えると、得られる受容シートの厚さが過大

となるため、プリンターにおける受容シートの収容枚数の低下を招いたり、或いは所定の収容枚数を収容しようとする、プリンターの容積増大を招き、プリンターのコンパクト化を困難にする等の問題を生ずることがある。

（中間層）

本発明においては、シート状支持体の少なくとも片面に中間層を形成する。中間層は、バインダー樹脂と中空粒子とを主成分として多孔質構造を有し、クッション性が高いため、シート状支持体として紙を使用した場合にも高感度の受容シートが得られる。中間層に中空粒子を含有させることにより、受容シートに適度の変形自由度を与え、プリンターヘッド形状及びインクリボン形状に対する受容シートの追従性及び密着性が向上するので、低エネルギー状態でも受容層に対するプリンターヘッドの熱効率が向上し、印画濃度を高め、画質を改善することができる。また高速プリンターの高エネルギー印加操作において、インクリボンに発生するリボンしわに起因する印画不良も同時に防止することができる。

中間層に中空粒子を含有させることにより、受容シートの断熱性が向上し、それにより受容層に対するサーマルヘッドの熱効率が向上するので印画濃度が上昇し、画質も改善される。また受容シートがプリンターのサーマルヘッド及び搬送ロールによる高い圧力を受けても、受容シート内部でこの応力を吸収することが可能となる為、受容シートの搬送ロールによる印画面のスパイク痕や凹みの形成に対する抵抗性が改善される。

本発明の中間層において使用される中空粒子は、重合体材料により形成されたシェルと、それにより包囲されている１個以上の中空部とからなるものであり、中空粒子の製造方法については格別の制限はないが、下記（イ）、（ロ）のようにして製造されたものの中

から選ぶことができる。

(イ) 熱膨張性物質を含む熱可塑性重合体材料を熱膨張させて製造された発泡中空粒子（以下「既発泡中空粒子」とも称する場合がある。）。

(ロ) 重合体形成性材料をシェル形成性用材料として用い、かつ揮発性液体を気孔形成用材料として用いて、マイクロカプセル重合方法により製造されたマイクロカプセルから、前記気孔形成用材料を揮発逃散させて得られたマイクロカプセル状中空粒子。

また、中空粒子として、熱膨張性物質を含有する熱可塑性物質からなる粒子（以下「発泡性粒子」とも称する場合がある。）を未発泡状態で使用し、受容シートの製造時の加熱工程、例えば乾燥工程の熱により発泡させて、発泡中空粒子を形成することも考えられる。しかし上記のように、受容シートの製造工程中の加熱により熱膨張性物質を含有する熱可塑性物質を発泡させると、均一な粒子径に発泡させることが難しく、熱膨張後の粒子径を厳密に管理できないため、中間層の表面は凹凸の大きい表面となり、平滑性が劣ることがある。前記のような中間層を有する受容シートは受容層表面の凹凸も大きくなる為、熱転写された画像の均一性が低下して画質が劣ることがある。従って、本発明においては、予め熱膨張性物質を含有する熱可塑性物質からなる粒子を熱膨張させて製造された既発泡中空粒子が好ましく用いられる。

熱膨張性物質含有熱可塑性物質を熱膨張させて製造された既発泡中空粒子は、例えば熱膨張性芯物質として、*n*-ブタン、*i*-ブタン、ペンタン、及び／又はネオペンタンのような揮発性低沸点炭化水素を熱可塑性材料中に内包し、熱可塑性材料として塩化ビニリデン、塩化ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン、（メタ）アクリル酸エステル等の単独重合体或いは共重合体等

をカプセルシェル（壁）材として用いて得られた粒子に予め加熱等の処理を施す事により、所定の粒子径に熱膨張させ、既発泡中空粒子としたものである。

また上記のような熱膨張性物質含有熱可塑性物質を熱膨張させて製造された既発泡中空粒子は、一般に比重が小さい為、その取扱い作業性及び分散性を更に向上させることを目的として、炭酸カルシウム、タルク、二酸化チタン等の無機粉体を、熱融着によりこの既発泡中空粒子表面に付着させ、表面が無機粉体により被覆されている発泡複合中空粒子も本発明に使用できる。

本発明に使用するマイクロカプセル状の中空粒子は、重合体材料、例えばスチレンーアクリル系共重合体あるいはメラミン樹脂等の硬い樹脂をシェル（殻）として、芯部に揮発性液体、例えば水を含むマイクロカプセルを乾燥して、水を揮発逃散させて中空芯部を形成させたものである。このマイクロカプセルは、重合体形成性材料（シェル形成材料）、及び揮発性液体（気孔形成用材料）からマイクロカプセル形成重合法により得られる。

本発明に使用する中空粒子の平均粒子径は $0.2 \sim 35 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.8 \sim 8 \mu\text{m}$ である。中空粒子の平均粒子径が $0.2 \mu\text{m}$ 未満の場合には、得られる中空粒子の体積中空率が低い為、断熱性、クッション性が概して低くなる為に、感度及び画質向上効果が十分に得られないことがある。また平均粒子径が $35 \mu\text{m}$ を超えると、得られる中間層表面の平滑性が低下し、受容シート表面の凹凸が増加して、熱転写画像の均一性が不十分で、画質が劣ることがある。

また、本発明で使用する中空粒子の最大粒子径は $25 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以下である。中空粒子の最大粒子径が $25 \mu\text{m}$ を超えると、熱転写画像において、粗大粒子に起因

する印画の濃淡ムラや白抜けが発生して、画質が劣ることがある。中空粒子中に最大粒子径が  $25\ \mu\text{m}$  を超える粗大粒子を含まないようにする為には、一般的に正規分布の状態を示す中空粒子の製造においては、平均粒子径の設定値を調節することで対応することが可能である。また粒子の分級工程を設けることによって、確実に粗大粒子を含有しない中空粒子を得ることができる。

なお、本明細書記載の中空粒子の粒子径は、一般的な粒径測定装置を使用して測定可能であり、レーザー回折式粒度分布測定器（商品名：SALD2000、島津製作所製）を用いて測定した値である。

本発明において使用する中空粒子の体積中空率は  $30\sim97\%$  であり、 $75\sim95\%$  が好ましい。体積中空率が  $30\%$  未満では、画質が低下することがある。また体積中空率が  $97\%$  を超えると、塗工層の強度が劣り、塗工、乾燥時に中空粒子が破壊されて表面平滑度の低下を招くことがある。

また、中空粒子の体積中空率の測定は、測定用器具として、直示化学天秤（感量  $1\text{mg}$ ）、メスフラスコ（ $100\text{ml}$  容）、篩（ $12\text{mesh}$ ）を用い、また試薬としてイソプロピルアルコール（IPA）を使用し、中空粒子は、予め  $45^\circ\text{C}$  で  $48$  時間乾燥したものを測定用試料とする。真比重は、下記手順により測定する。

- （１）メスフラスコを精秤する（ $W1$ ）。
- （２）メスフラスコにサンプル約  $0.5\text{g}$  入れ、精秤する（ $W2$ ：メスフラスコ＋サンプル）。
- （３）IPAを標線まで加え、精秤する（ $W3$ ：メスフラスコ＋サンプル＋IPA）。
- （４）ブランクとしてメスフラスコにIPAを標線まで加え精秤する（ $W4$ ）。



真比重、及び中空率は下記式により算出する。

$$\text{真比重} = A / B$$

$$\text{但し } A = (W_2 - W_1) \times \{ (W_4 - W_1) / 100 \}$$

$$B = \{ (W_4 - W_1) - (W_3 - W_2) \}$$

$$\text{中空率 (\%)} = \{ 1 - 1 / (\text{膜材の比重} / \text{真比重}) \} \times 100$$

中間層における中空粒子の配合量は、中間層全体の全固形分質量に対する中空粒子質量の比率で30～75%の範囲が好ましく、35～70%の範囲がより好ましい。中間層全体の全固形分質量に対する中空粒子の質量比率が30%未満では、中間層の断熱性や、クッション性が不十分となり、感度及び画質向上効果が十分に得られないことがある。また中空粒子の質量比率が75%を超えると、得られる中間層用塗料の塗工性が低下して、塗膜強度が不十分となることがあり、所望の効果が得られないことがある。

中間層が、上述した平均粒子径の異なる2種の中空粒子Aと中空粒子Bとを含有する場合、一定の大粒子径を有する中空粒子の間に、一定の小粒子径を有する中空粒子が充填されて補強されるため、中間層の耐圧縮性が強化されて、受容シート全体としてつぶれにくい構造となる。またこの構造によって中間層表面の凹凸も減少し、表面均一性が向上する為、印画の画質も向上する。

従って、受容シートが、プリンターのサーマルヘッド及び搬送ロール等による高い圧力を受けても、耐圧縮性の向上により、受容シート内部でこの応力を吸収し、応力が取り除かれると直ちに復元するため、受容シート印画面のスパイク痕や凹み等の発生が防止される。

本発明の中間層に含有される中空粒子Aの平均粒子径 $L_A$ は、好ましくは2～35 $\mu\text{m}$ であり、より好ましくは3～30 $\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは3～25 $\mu\text{m}$ である。平均粒子径 $L_A$ が2 $\mu\text{m}$ 未

満では、中空粒子Aの粒子径が小さく、中空部分の容積が不足して、断熱性やクッション性が不十分となり、十分な感度及び画質向上効果が得られ難い。一方、平均粒子径 $L_A$ が $35\mu\text{m}$ を超えると、中間層の強度が低下して、サーマルヘッドによる印画時に受容シートに凹みが発生し易くなる。また中間層表面の凹凸も増大して、画像の均一性や画質等が劣る傾向がある。

また、中空粒子Bの平均粒子径 $L_B$ は、好ましくは $0.2\sim 9\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.3\sim 8\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $0.4\sim 7\mu\text{m}$ である。平均粒子径 $L_B$ が $0.2\mu\text{m}$ 未満の場合には、中空粒子Bの平均粒子径が小さ過ぎて中空粒子Aの隙間を埋めることが難しく、また平均粒子径 $L_B$ が $9\mu\text{m}$ を超える場合には、中空粒子Aの隙間に入ることが難しくなり、何れの場合も、耐圧縮性向上効果が十分に得られないことがある。

本発明の中間層に含まれる中空粒子A及び中空粒子Bの平均粒子径比率( $L_B/L_A$ )は、 $0.05\leq L_B/L_A\leq 0.4$ が好ましく、より好ましくは $0.1\leq L_B/L_A\leq 0.4$ で、特に好ましくは $0.15\leq L_B/L_A\leq 0.3$ である。 $L_B/L_A>0.4$ の場合には、中空粒子Bの平均粒子径が過大なため、中空粒子Bは中空粒子Aの隙間に入り込めず、また入り込んだ場合にはその隙間を広げてしまうため、受容シートの耐圧縮性が不足することがある。また中間層表面の平滑性も低下し、その結果、得られる受容シートの画質、感度が低下することがある。一方、 $L_B/L_A<0.05$ の場合には、中空粒子Bの平均粒子径が過小なため、粒子間の隙間を埋め切れず、受容シートの耐圧縮性向上効果が十分に得られないことがある。

さらに、中空粒子A及び中空粒子Bの各々の粒子径の変動係数は35%以下であることが好ましく、より好ましくは30%以下であ

り、さらに好ましくは25%以下である。ここで粒子径の変動係数とは、粒子径の標準偏差を平均粒子径で割った値の百分率である。

なお中空粒子A、Bの平均粒子径、及び粒子径の標準偏差は、一般的な粒径測定装置を使用して測定可能であり、例えばレーザー回折式粒度分布測定機（商品名：SALD2000、島津製作所製）等を用いて測定することができる。

中空粒子Aの粒子径の変動係数が35%を超える場合、粒子径が下限領域の中空粒子Aの増加により、中空率が低下して、断熱性やクッション性が不十分となり、十分な感度及び画質が得られないことがあり、また粒子径が上限領域の中空粒子Aの増加により、中間層の強度が不足して印画時に受容シートに凹みが発生し易くなり、また中間層表面の凹凸も増大して画像の均一性や画質等が劣ることがある。

また、中空粒子Bの粒子径の変動係数が35%を超える場合、粒子径が下限領域の中空粒子Bでは、中空粒子Aの隙間を十分に埋めることが難しく、また粒子径が上限領域の中空粒子Bでは、中空粒子Aの隙間に入り込めないこと等から、受容シートの耐圧縮性が不十分となることがある。

中空粒子Aの体積中空率は60～97%が好ましく、さらに好ましくは65～95%である。体積中空率が60%未満では、中間層の耐圧縮性と、感度および画質向上とのバランスが得られないことがある。また体積中空率が97%を超えると、塗料の安定性が劣ることや、得られる中間層の塗膜強度が不十分となることがある。

中空粒子Bの体積中空率は30～97%が好ましく、より好ましくは35～95%である。中空粒子の体積中空率が30%未満では、感度および画質は低下することがある。また体積中空率が97%を超えると、塗料の安定性が低下することがある。

なお中空粒子 A、B の体積中空率とは粒子体積に対する中空部分の体積の割合を示したものであり、具体的には中空粒子と貧溶媒からなる中空粒子分散液の比重、前記分散液における中空粒子の質量分率及び中空粒子のシェル（壁）を形成する重合体樹脂の真比重、及び貧溶媒の比重から求めることができる。なお貧溶媒とは中空粒子の壁を形成する樹脂を溶解及び／又は膨潤させない溶媒であり、例えば水、イソプロピルアルコール等が挙げられる。また中空粒子の体積中空率については、例えば小角 X 線散乱測定装置（商品名：RU-200、リガク社製）等を用いて中間層の断面写真から求めることも可能である。

中間層に含有される、平均粒子径の異なる 2 種の中空粒子 A と中空粒子 B との配合の比率は、中空粒子充填の疎密の度合い、中空粒子の見かけ密度及び平均粒子径等により異なるが、中間層に含有される中空粒子 A、B 各々の質量を  $W_A$ 、 $W_B$  とすると、質量の比（ $W_B / W_A$ ）は 0.001～1 の範囲が好ましく、より好ましくは 0.003～0.8 の範囲である。

本発明の中間層は、好ましくはガラス転移温度（ $T_g$ ）が 130℃以上、より好ましくは 140℃以上、特に好ましくは 150～200℃である重合体材料により隔壁の形成された中空粒子（以下、単に「本発明の中空粒子」と称する場合がある。）を少なくとも所定量で含有する。この中間層は多孔質構造を有するため、受容シートの断熱性が向上するので印画濃度が上昇し画質も改善される。中間層の形成により、受容シートに適度の変形自由度を与え、プリンターヘッドやインクリボンの形状に対する受容シートの形状追従性及び密着性が向上するので、低エネルギー状態でも受容層に対するプリンターヘッドの熱効率が向上し、かつ印画画像の印画濃度を高め、画質を改善することができる。また高速プリンターの高エネルギー

ギー印加操作において、インクリボンに発生するリボンしわに起因する印画不良も同時に防止することができる。

ガラス転移温度（ $T_g$ ）が $130^{\circ}\text{C}$ 未満では、中空粒子の耐熱性が低く、製造中の乾燥工程で中空粒子が熱により変形、破壊が生じ、所望する均一な中間層が得られないことがある。また印画により、画像が熱により凹み、外観が悪化することがあり、好ましくない。一方、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が高すぎると、未発泡状態の中空粒子を発泡させる製造工程において、発泡させるための熱量が過大となり経済的に不利となることがある。

なお中空粒子の $T_g$ は、J I S K 7121に規定される方法に従って、示差走査熱量計（商品名：SSC5200、セイコー電子工業社製）を用いて測定される値である。

本発明の中空粒子の製造で使用される重合性モノマーとしては、ニトリル系モノマーを主成分とし、熱膨張性、耐熱性、あるいは耐溶剤性等を改善するために、非ニトリル系モノマー、および架橋性モノマー等が、必要に応じて適宜使用される。

ニトリル系モノマーとしては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 $\alpha$ -クロルアクリロニトリル、 $\alpha$ -エトキシアクリロニトリル、フマロニトリルまたはこれらの任意の混合物などが例示されるが、アクリロニトリル及び／又はメタクリロニトリルが好ましい。アクリロニトリル、メタクリロニトリルはその単独重合体のガラス転移温度（ $T_g$ ）が高く、耐熱性、耐薬品性、ガスバリア性にすぐれているので本発明に特に好ましく使用できる。

非ニトリル系モノマーとしては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、ビニルピリジン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロプレン、ネオプレンまたはこれらの任意の混合物などが例示されるが

、中でもアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等が好ましい。非ニトリル系モノマーの使用量は、ニトリル系モノマー100質量部に対して、25質量部以下が好ましい。非ニトリル系モノマーの使用量が25質量部を超えると、得られる中空粒子のガラス転移温度が下がって、耐熱性が低下したり、またガスバリア性が不足し、所期の品質が得られないことがある。

モノマー体分子中に2個以上の重合性2重結合を有する架橋性モノマーとしては多官能ビニルモノマー及び／または内部オレフィンを含むモノマーが好ましい。具体的にはジビニルベンゼン、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、トリアクリルホルマール、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸1,3-ブチルグリコール、トリアリルイソシアネートなどが例示されるが、トリアクリルホルマール、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン等の3官能性架橋性モノマーが好ましい。架橋性モノマーの使用量は、ニトリル系モノマー100質量部に対して、3質量部以下が好ましい。架橋性モノマーの使用量が3質量部を超えると架橋度が過大となり、膨張性が劣ることがある。

本発明の中空粒子の壁材は上記の成分に、更に必要に応じて重合開始剤を適宜配合することにより調整される。重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイドなどが例示される。

本発明の中空粒子の製造で使用する低沸点有機溶剤としては、例えばエタン、エチレン、プロパン、プロペン、ブタン、イソブタン、ブテン、イソブテン、ペンタン、ネオペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の低分子量炭化水素、及び $\text{CCl}_3\text{F}$ 、 $\text{CCl}_2\text{F}_2$ 、 $\text{CClF}_3$ 等のクロロフルオロカーボン、テトラメチル

シラン、トリメチルエチルシラン等のシラン化合物等が例示される。特に好ましい低沸点有機溶剤はブテン、イソブタン、イソブテン、ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン等、沸点が $-20 \sim 50$  °Cの低分子量炭化水素である。これらの低沸点有機溶剤は1種単独で或いは2種以上を併用して用いる。

上記の重合性材料を用いて、熱膨張性物質をマイクロカプセル化する方法は特に限定的ではなく、常法に従えばよい。特に好適な方法は例えば、特公昭42-26524号公報に記載のようにして重合性モノマーを熱膨張性物質及び重合開始剤と混合し、該混合物を適宜の乳化分散剤等を含む水性媒体中で懸濁重合させる方法である。

次いで、懸濁重合により得られた熱膨張性物質である低沸点有機溶剤を粒子内部に含む未発泡状態の粒子に、外部から低沸点有機溶剤の沸点以上の温度で加熱することにより、熱膨張性物質を熱膨張させ、所定の粒子径に熱膨張させ既発泡状態の中空粒子とする。この中空粒子を遠心分離機を用いて、濾過と水洗を繰り返してケーキ状物質とし、乾燥して本発明の既発泡中空粒子を得る。

本発明に使用される既発泡中空粒子の平均粒子径は $2 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $2.5 \sim 9 \mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $3 \sim 8 \mu\text{m}$ である。

既発泡中空粒子の平均粒子径が $2 \mu\text{m}$ 未満の場合には平均粒子径が小さい為、中空粒子の中空部分の体積が小さく、断熱性、クッション性が概して乏しく、十分な感度及び画質向上効果が得られないことがある。

また平均粒子径が $10 \mu\text{m}$ を超えると、得られる中間層面の凹凸が過大となる為、画像の均一性が不十分で、画質が劣ることがある。

本発明の中空粒子の体積中空率は60～90%が好ましく、さらに好ましくは65～85%である。

体積中空率が60%未満では、得られる受容シートの感度および画質が劣ることがあり、好ましくない。また体積中空率が90%を超えると塗料の安定性が劣ることや、得られる中間層の塗膜強度が劣ることがあり、好ましくない。

中間層において、本発明の中空粒子の効果を損なわない範囲で、他の中空粒子を併用することも可能である。併用する他の中空粒子としては、その目的により一概に言えないが、平均粒子径が0.3～10 $\mu$ m程度であることが好ましく、また体積中空率は30～90%程度が好ましい。

本発明の中空粒子の、中間層に含有される本発明の中空粒子と他の併用される中空粒子の合計質量に対する質量比率は、少なくとも約70質量%であることが好ましい。中間層に含有される本発明の中空粒子の質量比率が約70質量%未満であると、中間層の耐熱性が不十分となり、印画による受容シートの凹みが大きくなり、画質向上効果が十分に得られないことがある。

さらに、塗工性の向上、平滑性の向上、あるいは中間層のつぶれ改善等を目的として、平均粒子径の異なる中空粒子を併用することも可能である。

中間層が、所望の断熱性、クッション性等の性能を発揮する為には、中間層の膜厚は20～90 $\mu$ mが好ましく、さらに好ましくは25～85 $\mu$ mである。中間層の膜厚が20 $\mu$ m未満では断熱性やクッション性が不足し、感度及び画質向上効果が不十分なことがある。また膜厚が90 $\mu$ mを超えると、断熱性やクッション性の効果が飽和し、それ以上の性能が得られないばかりか、経済的にも不利となることがある。



本発明の中間層は中空粒子と接着剤樹脂を含有する。本発明の中間層用塗料は、中空粒子の耐溶剤性を考慮すると、水性系塗料であることが好ましい。従って、接着剤樹脂は水性、有機溶剤性の両者が使用可能であるが、水性系樹脂であることがより好ましい。使用される接着剤樹脂としては特に限定されず、例えばポリビニルアルコール系樹脂、セルロース系樹脂及びその誘導体、カゼイン、デンプン誘導体等の親水性高分子樹脂が成膜性、耐熱性、可撓性の観点から好ましく使用される。また（メタ）アクリル酸エステル樹脂、スチレンーブタジエン共重合体樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エチレンー酢酸ビニル共重合体樹脂等の各種樹脂のエマルジョンが、低粘度高固形分の水系樹脂として使用される。なお中間層の塗膜強度、接着性、塗工性の面から中間層に使用される接着剤樹脂は、上記の親水性高分子樹脂と各種樹脂のエマルジョンを併用することが好ましい。

中間層には、必要に応じて各種の添加剤、例えば帯電防止剤、無機顔料、有機顔料、樹脂の架橋剤、消泡剤、分散剤、有色染料、離型剤、滑剤等の１種或いは２種以上を適宜選択して使用してもよい。

#### （バリア層）

本発明においては、必要により中間層上にバリア層を設けてもよく、このバリア層上に受容層が設けられる。このバリア層は、受容層用塗料の溶媒が概してトルエン、メチルエチルケトン等の有機溶剤であり、有機溶剤浸透による中間層の中空粒子の膨潤、溶解による破壊を防ぐための障壁として有効である。また、中間層表面は中間層の中空粒子に起因する凹凸がある為、その上に設ける受容層も表面に凹凸を有することがあり、得られる画像はこの凹凸により、白抜けや濃淡ムラが多く、画像均一性や解像力に問題の生ずること

がある。この不具合を改善する為に、柔軟性、弾力性のあるバインダー樹脂を含有するバリア層を設けることは画像品質向上に有効である。

バリア層に使用される樹脂としては、フィルム形成能に優れ、有機溶剤の浸透を防止し、弾力性、柔軟性のある樹脂が使用される。具体的には、デンプン、変性デンプン、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアガム、完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、ジイソブチレンー無水マレイン酸共重合体塩、スチレンー無水マレイン酸共重合体塩、スチレンーアクリル酸共重合体塩、エチレンーアクリル酸共重合体塩、尿素樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、アミド樹脂等の水溶性高分子樹脂が水溶液として使用される。またスチレンーブタジエン系共重合体ラテックス、アクリル酸エステル樹脂系ラテックス、メタアクリル酸エステル系共重合樹脂ラテックス、エチレンー酢酸ビニル共重合体ラテックス、ポリエステルポリウレタンアイオノマー、ポリエーテルポリウレタンアイオノマーなどの水分散性樹脂も使用することができる。上記の樹脂の中でも、水溶性高分子樹脂が好ましく使用される。また上記の樹脂は単独で使用しても、あるいは2種以上を併用してもよい。

また、前記の中間層及びバリア層中には隠蔽性や白色性の付与、受容シートの質感を改良するために、無機顔料として、炭酸カルシウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、二酸化珪素、酸化アルミニウム、タルク、カオリン、珪藻土、サチンホワイト等の白色無機顔料や蛍光染料等を含有させてもよい。無機顔料として、好ましくは膨潤性無機層状化合物が使用され、

塗工用溶剤の浸透防止ばかりでなく、熱転写染着画像のニジミ防止等においても優れた効果が得られる。膨潤性無機層状化合物の具体例としては、グラファイト、リン酸塩系誘導体型化合物（リン酸ジルコニウム系化合物等）、カルコゲン化物、ハイドロタルサイト類化合物、リチウムアルミニウム複合水酸化物、粘土系鉱物（例えば合成マイカ、合成スメクタイト、スメクタイト族、バーミキュライト族、マイカ族等）等を挙げることができる。

これらの中でも合成スメクタイトがより好ましく使用され、ナトリウム四珪素雲母が特に好ましく、熔融合成法により、所望の粒子径、アスペクト比、結晶性のものが得られる。

膨潤性無機層状化合物としては、そのアスペクト比が5～5,000のものが好ましく用いられ、より好ましくは、アスペクト比が100～5,000の範囲であり、特に好ましくは500～5,000の範囲である。アスペクト比が5未満では、画像のニジミが生じることがあり、一方アスペクト比が5,000を超えると、画像の均一性が劣ることがある。アスペクト比（Z）とは $Z = L / a$ なる関係で示されるものであり、Lは膨潤性無機層状化合物の水中の粒子平均長径（レーザー回折法で測定。堀場製作所製粒度分布計LA-910を使用、体積分布50%のメジアン径）であり、aは膨潤性無機層状化合物の厚みである。

膨潤性無機層状化合物の厚みaは、バリア層の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）や透過型電子顕微鏡（TEM）による写真観察によって求めた値である。膨潤性無機層状化合物の粒子平均長径は0.1～100  $\mu\text{m}$ であり、0.3～50  $\mu\text{m}$ が好ましく、0.5～20  $\mu\text{m}$ がより好ましい。粒子平均長径が0.1  $\mu\text{m}$ 未満になると、アスペクト比が小さくなると共に、中間層上に平行に敷き詰めることが困難になり、画像のニジミを完全には防止できないことがあ

る。粒子平均長径が $100\mu\text{m}$ を超えて大きくなると、バリア層から膨潤性無機層状化合物が突出てしまい、バリア層の表面に凹凸が発生し、受容層表面の平滑度が低下して画質が悪化することがある。

本発明のバリア層は、好ましくは水系塗工液を用いて形成される。水系塗工液は中空粒子の膨潤及び溶解を防ぐために、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸エチル等のエステル系溶剤、メチルアルコール、エチルアルコール等の低級アルコール系溶剤、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤、DMF、セロソルブ等の高沸点高極性系溶剤等の有機溶剤を含有しないことが好ましい。バリア層の固形分塗工量は $0.5\sim 10\text{ g/m}^2$ の範囲が好ましく、更に好ましくは $1\sim 8\text{ g/m}^2$ の範囲である。因みにバリア層固形分塗工量が $0.5\text{ g/m}^2$ 未満ではバリア層が中間層表面を完全に覆うことができない場合があり、有機溶剤の浸透防止効果が不十分である場合がある。一方、バリア層固形分塗工量が $10\text{ g/m}^2$ を超えると、塗工効果が飽和し、不経済であるばかりでなく、バリア層の厚さが過大となることによって中間層の断熱効果やクッション性が十分に発揮されず画像濃度の低下を招くことがある。

#### (受容層)

本発明の受容シートにおいて、中間層上にあるいはバリア層を介して受容層が設けられる。受容層それ自体は既知の染料熱転写受容層であってもよい。受容層を形成する樹脂としては、インクリボンから移行する染料に対する親和性が高く、従って染料染着性の良い樹脂が使用される。このような染料染着性樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアクリル酸エステル

樹脂、セルロースアセテートブチレート等のセルロース誘導体系樹脂、ポリアミド樹脂等の熱可塑性樹脂、活性エネルギー線硬化樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は使用する架橋剤に対して反応性を有する官能基（例えば水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基等の官能基）を有していることが好ましい。

またプリントの際にサーマルヘッドでの加熱によって、受容層とインクリボンとが融着することを防止する為に、受容層中に、架橋剤、離型剤、滑り剤等の１種以上が添加剤として配合されていることが好ましい。また必要に応じて、上記の受容層中に蛍光染料、可塑剤、酸化防止剤、顔料、充填剤、紫外線吸収剤等、帯電防止剤等の１種以上を添加してもよい。これらの添加剤は塗工前に受容層の形成成分と混合されてもよいし、また受容層とは別の塗被層として受容層の上及び／又は下に塗工されていてもよい。

受容層の固形分塗工量は $1 \sim 12 \text{ g/m}^2$ が好ましく、より好ましくは $3 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲である。因みに受容層の固形分塗工量が $1 \text{ g/m}^2$ 未満では、受容層がバリア層表面を完全に覆うことができない場合があり、画質の低下を招いたり、サーマルヘッドの加熱により、受容層とインクリボンとが接着してしまう融着トラブルが発生することがある。一方、固形分塗工量が $12 \text{ g/m}^2$ を超えると、効果が飽和して不経済であるばかりでなく、受容層の塗膜強度が不足したり、塗膜厚さが過大になることにより、シート状支持体の断熱効果が十分に発揮されず画像濃度の低下を招くことがある。

#### （裏面層）

本発明の受容シートは、シート状支持体の裏面（受容層が設けられる側とは反対側の面）に裏面層が設けられていてもよい。裏面層は接着剤として有効な樹脂を主成分とし、架橋剤、導電剤、融着防

止剤、無機及び／又は有機顔料等を含んでもよい。

本発明の裏面層には、接着剤として有効な裏面層形成用樹脂が用いられる。この樹脂は裏面層とシート状支持体との接着強度向上、受容シートのプリント搬送性、受容層面の傷付き防止、受容層面と接触する裏面層への染料の移行防止に有効なものである。このような樹脂としては、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂等、及びこれらの樹脂の反応硬化物を用いることができる。

本発明の裏面層には、シート状支持体と裏面層との接着性を向上させるため、適宜ポリイソシアネート化合物、エポキシ化合物等の架橋剤を裏面層塗料中へ配合してもよい。配合比率としては一般に裏面層全固形分に対して1～30質量％程度が好ましい。

本発明の裏面層には、プリント搬送性の向上、静電気防止の為に導電性高分子や導電性無機顔料等の導電剤が添加されていてもよい。導電性高分子としてはカチオン型、アニオン型、ノニオン型の導電性高分子化合物があり、カチオン型高分子化合物としては、例えばポリエチレンイミン、カチオン性モノマーを含むアクリル系重合体、カチオン変性アクリルアミド重合体、及びカチオン澱粉等が挙げられる。またアニオン型高分子化合物としてはポリアクリル酸塩、ポリスチレンスルホン酸塩、スチレンーマレイン酸共重合体等が挙げられる。導電剤の配合比率は一般に裏面層の全固形分に対して5～50質量％程度が好ましい。

また導電性無機顔料としては、酸化物及び／又は硫化物などの化合物半導体顔料および前記化合物半導体顔料を被覆した無機顔料等が挙げられる。化合物半導体としては酸化銅（I）、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭化珪素などが例示される。また化合物半導体を被覆した

無機顔料としては、半導体酸化錫を被覆した酸化チタン及びチタン酸カリウム等があり、形状として針状、球状の導電性無機顔料が市販されている。

本発明の裏面層には必要に応じて、有機または無機フィラーを摩擦係数調整剤として配合することができる。有機フィラーとしては、ナイロンフィラー、セルロースフィラー、尿素樹脂フィラー、スチレン樹脂フィラー、アクリル樹脂フィラー等を使用することができる。無機フィラーとしては、シリカ、硫酸バリウム、カオリン、クレー、タルク、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化亜鉛等を用いることができる。例えばナイロンフィラーの場合、平均粒子径は $1 \sim 25 \mu\text{m}$ 程度が好ましく、その配合量は粒子径にもよるが、裏面層全固形分に対して $2 \sim 30$ 質量%程度が好ましい。

裏面層には必要に応じて、滑剤、離型剤等の融着防止剤を含有することも可能である。例えば、融着防止剤としては、非変性及び変性シリコーンオイル、シリコーンブロック共重合体及びシリコーンゴム等のシリコーン系化合物、リン酸エステル化合物、脂肪酸エステル化合物、フッ素化合物等が挙げられる。また従来公知の消泡剤、分散剤、有色顔料、蛍光染料、蛍光顔料、紫外線吸収剤等を適宜選択して使用してもよい。

裏面層の固形分塗工量は $0.3 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲内にあることが望ましい。更に好ましくは $1 \sim 8 \text{ g/m}^2$ である。裏面層固形分塗工量が $0.3 \text{ g/m}^2$ 未満であると、受容シートが擦れた時の傷付き防止性が十分に発揮されず、また塗工欠陥が発生し、表面電気抵抗値が上がる場合がある。一方固形分塗工量が $10 \text{ g/m}^2$ を超えると、効果が飽和して不経済である。

(下塗層)

本発明の受容シートにおいては、支持体と中間層との間に、高分子樹脂を主成分とする下塗層を設けてもよい。この下塗層により、中間層用塗工液を支持体上に塗工しても、塗工液が支持体中に浸透することがなく、中間層を所望の厚さに形成することができる。この下塗層に使用される高分子樹脂としては、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂及びその変性樹脂等が挙げられる。

本発明で支持体として、例えば紙基材を使用した場合には、水系の塗工液からなる下塗層を塗工すると、紙基材表面の吸水性のムラにより、紙基材にしわやうねりが発生して、質感や印画適性に悪影響が出る事がある。従って、このような場合、下塗層用塗工液は水系でなく、有機溶剤に高分子樹脂を溶解或いは分散させた塗工液を使用するのが好ましい。使用可能な有機溶剤としては、トルエン、メチルエチルケトン、イソプロピルアルコール、酢酸エチル等の一般的な有機溶剤を挙げることができる。

また下塗層には、下塗層用塗工液自体の塗工性改善、支持体及び中間層との密着性向上、受容シートの白色度向上のため、二酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等の白色無機顔料を添加してもよい。下塗層の固形分塗工量は  $1 \sim 20 \text{ g/m}^2$  の範囲が好ましい。固形分塗工量が  $1 \text{ g/m}^2$  未満では、下塗層の効果が得られないことがあり、固形分塗工量が  $20 \text{ g/m}^2$  を超えると下塗層の効果が飽和して不経済となり、また受容シートの紙としての質感が失われることがある。

本発明の受容シートの製造方法としては、少なくとも下記のような工程を含むことが好ましい。

シート状支持体の少なくとも一面に、(a) 平均粒子径が  $0.2 \sim 35 \mu\text{m}$  で、かつ体積中空率が  $30 \sim 97\%$  である中空粒子を含



有する中間層用塗工液を塗工、乾燥して中間層を設けた後、および／または（b）この中間層上に画像受容層を設けた後に、（c）加熱ロールとプレスロールからなる一対のロールのニップ部を通して平滑化処理工程を施すことを特徴とし、受容シート表面の、マイクロプログラフを用いて、印加圧力 0.1 MPa、加圧開始 10 m 秒後に測定される印刷平滑度（R<sub>p</sub> 値）を、1.5 μm 以下に調整する。

さらに、前記中間層を設ける工程（a）の後に、中間層上に、さらにバリア層を設けるのが好ましく、バリア層上に受容層を設ける。シート状支持体の受容層が設けられていない側に、裏面層を設ける工程を有していてもよい。

本発明において、中間層、バリア層、受容層、裏面層、及びその他の塗工層は、常法に従って形成され、各々、所要成分を含む塗工液を調製し、バーコーター、グラビアコーター、コンマコーター、ブレードコーター、エアーナイフコーター、ゲートロールコーター、ダイコーター、カーテンコーター、リップコーター、及びスライドビードコーター等の公知のコーターを使用して、シート状支持体の所定の面上に塗工し、乾燥後、必要に応じて加熱キュアして、形成することができる。

例えば、中間層を塗工する際に、成型面を使用してもよく、金属板、金属ドラム、プラスチックフィルム等の寸法安定性が良好でかつ高平滑な面を有するものを用いてもよい。また必要に応じて成型面から中間層を剥離することを容易にする為に、成型面にステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛等の高級脂肪酸系離型剤、ポリエチレンエマルジョン等のポリエチレン系離型剤、ワックス、シリコン等の離型剤が塗工されていてもよい。

本発明の受容シートの製造方法において、平滑化処理工程を含む

ことが好ましい。

平滑化処理は、例えば一定のクリアランスを設けた、加熱ロールとプレスロールからなる一対のロール間に受容シートを通して受容シート表面の凹凸を減少させて平滑にするカレンダー処理を行うことが好ましい。この際、一対のロール間に熱と圧力を加えることができる。

平滑化処理は最終的に得られる受容シート表面の、マイクロボグラフを用いて、印加圧力  $0.1 \text{ MPa}$ 、加圧開始  $10 \text{ m}$  秒後に測定された印刷平滑度 ( $R_p$  値) が、 $1.5 \mu\text{m}$  以下となればよく、平滑化処理は、シート状支持体表面、中間層表面、バリア層表面、受容層表面等のいずれに施してもよい。特に中間層表面、受容層表面に平滑化処理を施すことが好ましい。また平滑化処理は2種以上の表面に対して行うことも、勿論可能である。

平滑化処理に使用されるカレンダー装置やニップ圧、ニップ数、加熱ロール表面温度等の種々の処理条件については特に限定されるものではないが、カレンダー装置としては、例えばスーパーカレンダー、ソフトカレンダー、グロスカレンダー、マシンカレンダー、クリアランスカレンダー等の一般に製紙業界で使用されているカレンダー装置を適宜使用できる。

平滑化処理の好ましいニップ圧力条件としては、例えば  $0.2 \sim 150 \text{ MPa}$  であり、より好ましくは  $0.3 \sim 100 \text{ MPa}$  である。またニップ部での受容シートの滞留時間は、プレスロールの硬さ、カレンダーの線圧、処理速度等の影響が大であるが、 $5 \sim 500 \text{ m}$  秒の範囲が好ましい。加熱ロールの温度条件としては、室温から、平滑化処理を行う塗工層のバインダーの融点以下の温度範囲が好ましく、例えば  $20 \sim 150^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは  $30 \sim 120^\circ\text{C}$  である。また加熱ロールの表面粗さは、JIS B 0601に基く

R a 値が、 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが好ましく、更に好ましくは $0.02 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲である。

本発明の受容シートの製造方法は、図1の説明図に示すように、前記平滑化処理工程に引き続いて直ちに、加圧開放の状態で、加熱ロールに受容シートを接触させて加熱する厚さ復元処理工程を含んでもよい。受容シートは、加熱ロールとプレスロールからなる一対のロール間で形成される加圧状態のニップ部を通すことで平滑化処理されると、その平滑度は向上するが、受容シートの内部、特に中間層が圧縮されて厚さが減少する。この受容シートをニップ部通過後直ちに加圧開放の状態で加熱ロールと接触させると、特に中間層が膨張し、厚さが増加するため、中間層全体の密度が減少し、受容シートの印画濃度を高めることが可能となる。

厚さ復元処理工程における加熱ロールの温度は、前記平滑化処理における加熱ロールの条件と同一でもよく、 $20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ が好ましく、更に好ましくは $30 \sim 120^{\circ}\text{C}$ の範囲である。また受容シートと加熱ロールとの接触時間は $0.5$ 秒以上が好ましく、更に好ましくは $1$ 秒以上である。

#### (画像形成方法)

現在市販されている昇華熱転写プリンターにおいて、インクリボンから受容シートの受容層に昇華染料が熱転写され、画像形成される際に、プリンターのサーマルヘッドとプラテンロール間の押し圧力により、受容シートに印加される圧力は $0.1 \sim 0.5 \text{ MPa}$ 程度である。

本発明の受容シートは、印画物表面の強度を向上させるために、印画時及び／又は印画後に、受容シート表面に対して、 $1.0 \text{ MPa}$ 以上の加圧処理を行うことが好ましく、 $1.5 \sim 5 \text{ MPa}$ の加圧処理を行うのがより好ましい。

受容シート表面の加圧処理については、下記（１）～（４）のような方法が例示される。

（１）通常条件での印画の後、ニップロール圧を調整して、受容シートに対して所定の加圧処理を行う。

（２）通常条件での印画の後、プラテンロールの押え圧を調整して、受容シートに対して所定の加圧、通紙処理を行う。

（３）印画方法が、イエロー、マゼンタ、シアンの３回転写処理である場合、最後のシアン転写時にプラテンロールの押え圧を調整して、受容シートに対して所定の加圧、転写処理を行う。

（４）印画方法が、イエロー、マゼンタ、シアン、透明保護層の４回転写処理である場合、最後の透明保護層転写時にプラテンロールの押え圧を調整して、受容シートに対して所定の加圧、転写処理を行う。

上記方式の選択は、装置のコスト、処理速度、制御の容易さなどを考慮して適宜行われる。

## 実施例

下記実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において、特に断らない限り「％」及び「部」は、溶剤に関するものを除き、固形分の「質量％」及び「質量部」を示す。

### 実施例 1

#### 「裏面層の形成」

シート状支持体として、厚さ  $150\ \mu\text{m}$  のアート紙（商品名：OK金藤N、 $174.4\ \text{g}/\text{m}^2$ 、王子製紙製）を使用し、その片面に下記組成の裏面層用塗工液－1を乾燥後の固形分塗工量が  $3\ \text{g}/\text{m}^2$  になるように塗工、乾燥して裏面層を形成した。

裏面層用塗工液－１

ポリビニルアセタール樹脂

(商品名：エスレック K X－１、積水化学工業製) 40部

ポリアクリル酸エステル樹脂

(商品名：ジュリマー A T 6 1 3、日本純薬製) 20部

ナイロン樹脂粒子 (商品名：M W 3 3 0、シントーファイン製)

10部

ステアリン酸亜鉛 (商品名：Z－7－30、中京油脂製) 10部

カチオン型導電性樹脂 (商品名：ケミスタット 9 8 0 0、三洋化成製)

20部

水／イソプロピルアルコール＝2／3 (質量比) 混合液 400部

「中間層の形成」

次にシート状支持体の裏面層を設けた側と反対側の面上に、下記組成の中間層用塗工液－１を、乾燥後の膜厚が  $43\ \mu\text{m}$  になるように塗工、乾燥して中間層を形成し、さらに表面の平滑化のためにカレンダー処理 (ロール表面温度  $80^\circ\text{C}$ 、ニップ圧  $2.5\ \text{MPa}$ ) を行った。

中間層用塗工液－１

ポリ塩化ビニリデン系既発泡中空粒子

(体積中空率 93%、平均粒子径  $4\ \mu\text{m}$ 、最大粒子径  $20\ \mu\text{m}$ )

35部

ポリビニルアルコール (商品名：P V A 2 0 5、クラレ製)

15部

スチレン－ブタジエンラテックス (商品名：P T 1 0 0 4、日本ゼオン製)

50部

水 200部

「受容シートの作成」

更に上記中間層上に、下記組成のバリア層用塗工液－１を固形分塗工量が  $2 \text{ g/m}^2$  になるように塗工、乾燥してバリア層を形成し、このバリア層上に、下記組成の受容層用塗工液－１を固形分塗工量が  $5 \text{ g/m}^2$  になるように塗工、乾燥し、その後  $50^\circ\text{C}$  で 48 時間キュアーして受容層を形成し、受容シートを作成した。

#### バリア層用塗工液－１

ポリビニルアルコール（商品名：PVA420、クラレ製）

100部

水

1000部

#### 受容層用塗工液－１

ポリエステル樹脂（商品名：バイロン200、東洋紡製）

100部

シリコーンオイル（商品名：KF393、信越化学工業製）

3部

ポリイソシアネート（商品名：タケネートD-140N、武田薬品工業製）

5部

トルエン／メチルエチルケトン＝1／1（質量比）混合液

400部

#### 「画像形成処理」

市販の熱転写ビデオプリンター（商品名：UP-DR100、ソニー社製）を用いて、厚さ  $6 \mu\text{m}$  のポリエステルフィルムの上にイエロー、マゼンタ、シアンの3色それぞれの昇華性染料をバインダーと共に含むインク層を設けたインクリボンの各インク層を順次に受容シートに接触させ、サーマルヘッドで段階的にコントロールされた加熱を施すことにより、所定の画像を受容シートに熱転写させ、各色の中間調の単色及び色重ねの画像をプリントした。得られた画像シートを  $1.5 \text{ MPa}$  に加圧した金属ロール（印画面に接触、直径  $30 \text{ mm}$ ）とゴムロール（裏面に接触、直径  $30 \text{ mm}$ ）の間を

通過させた。

## 実施例 2

中間層の形成において、下記組成の中間層用塗工液－2を用い、乾燥後の膜厚が25  $\mu$ mになるように塗工、乾燥して、中間層を形成した以外は、実施例1と同様にして受容シートを作成し、印画後の受容シートに加圧処理を行った。

### 中間層用塗工液－2

アクリロニトリル及びアクリル酸エステルを主成分とする共重合体系既発泡中空粒子

(体積中空率79%、平均粒子径3.6  $\mu$ m、最大粒子径19  $\mu$ m) 35部

ポリビニルアルコール(商品名:PVA205、クラレ製) 15部

スチレンーブタジエンラテックス(商品名:PT1004、日本ゼオン製) 50部

水 200部

## 実施例 3

中間層の形成において、下記組成の中間層用塗工液－3を用い、乾燥後の膜厚が40  $\mu$ mになるように塗工、乾燥して、中間層を形成した以外は、実施例1と同様にして受容シートを作成し、印画後の受容シートに加圧処理を行った。

### 中間層用塗工液－3

アクリロニトリル及びアクリル酸エステルを主成分とする共重合体系既発泡中空粒子

(体積中空率79%、平均粒子径3.6  $\mu$ m、最大粒子径19  $\mu$ m) 55部

ポリビニルアルコール(商品名:PVA205、クラレ製)

	1 5 部
スチレンーブタジエンラテックス（商品名：P T 1 0 0 4、日本ゼオン製）	3 0 部
水	2 0 0 部

#### 実施例 4

中間層の形成において、下記組成の中間層用塗工液－4を用いて、乾燥後の膜厚が50  $\mu$ mになるように塗工、乾燥して中間層を形成した以外は、実施例1と同様にして受容シートを作成し、印画後の受容シートに加圧処理を行った。

##### 中間層用塗工液－4

アクリロニトリル及びアクリル酸エステルを主成分とする共重合体系既発泡中空粒子

（体積中空率80%、平均粒子径8.0  $\mu$ m、最大粒子径25  $\mu$ m）

ポリビニルアルコール（商品名：P V A 2 0 5、クラレ製）

	1 5 部
スチレンーブタジエンラテックス（商品名：P T 1 0 0 4、日本ゼオン製）	5 0 部
水	2 0 0 部

#### 実施例 5

中間層の形成において、下記組成の中間層用塗工液－5を用い、乾燥後の膜厚が65  $\mu$ mになるように塗工、乾燥して中間層を形成した以外は、実施例1と同様にして受容シートを作成し、印画後の受容シートに加圧処理を行った。

##### 中間層用塗工液－5

アクリロニトリル及びアクリル酸エステルを主成分とする共重合体系既発泡中空粒子



(体積中空率 88%、平均粒子径 4.4  $\mu\text{m}$ 、最大粒子径 20  $\mu\text{m}$ ) 55部

ポリビニルアルコール (商品名: PVA205、クラレ製)

15部

スチレンーブタジエンラテックス (商品名: PT1004、日本ゼオン製)

30部

水 200部

#### 実施例 6

中間層の形成において、下記組成の中間層用塗工液-6を用い、乾燥後の膜厚が 33  $\mu\text{m}$  になるように塗工、乾燥して中間層を形成した以外は、実施例 1 と同様にして受容シートを作成し、印画後の受容シートに加圧処理を行った。

#### 中間層用塗工液-6

アクリロニトリル及びアクリル酸エステルを主成分とする共重合体系既発泡中空粒子

(体積中空率 77%、平均粒子径 5.2  $\mu\text{m}$ 、最大粒子径 24  $\mu\text{m}$ ) 45部

ポリビニルアルコール (商品名: PVA205、クラレ製)

15部

スチレンーブタジエンラテックス (商品名: PT1004、日本ゼオン製)

40部

水 200部

#### 実施例 7

実施例 1 と同様にして作成した受容シートを用いて、以下の方法で印画後、保護層の形成の際に加圧処理を行った。

#### 「画像形成処理」

市販の熱転写ビデオプリンター (サーマルヘッド/プラテンロー

ル圧  $0.8 \text{ MPa}$  ) を用いて、厚さ  $6 \mu\text{m}$  のポリエステルフィルムの上にイエロー、マゼンタ、シアンの色それぞれの昇華性染料をバインダーと共に含むインク層を設けたインクリボンの各インク層を順次に受容シートに接触させ、サーマルヘッドで段階的にコントロールされた加熱を施すことにより、所定の画像を受容シートに熱転写させ、各色の中間調の単色及び色重ねの画像をプリントした。

得られた画像シートを、サーマルヘッドとプラテンロール間の圧力を  $4.5 \text{ MPa}$  に調整した後、厚さ  $6 \mu\text{m}$  のポリエステルフィルムの上に透明樹脂層を設けたシートを、受容シートに接触させ、サーマルヘッドで加熱を施すことにより、保護層を受容シートに熱転写させた。

#### 実施例 8

実施例 1 と同様にして作成した受容シートを用いて、印画後、保護層の形成の際に、サーマルヘッドとプラテンロール間の圧力を元のまま ( $0.8 \text{ MPa}$ ) で、保護層を受容シートに熱転写させた以外は、実施例 7 と同様に画像形成処理を行った。

#### 実施例 9

##### 「裏面層の形成」

シート状支持体として、厚さ  $150 \mu\text{m}$  のアート紙（商品名：OK 金藤 N、 $174.4 \text{ g/m}^2$ 、王子製紙製）を使用し、その片面に裏面層用塗工液 - 1（実施例 1 で調製）を固形分塗工量が  $3 \text{ g/m}^2$  になるように塗工、乾燥して裏面層を形成した。

##### 「中間層の形成」

次にシート状支持体の裏面層を設けた側と反対側の面上に、中間層用塗工液 - 2（実施例 2 で調製）を、乾燥後の膜厚が  $53 \mu\text{m}$  になるように塗工、乾燥して中間層を形成した。

##### 「受容シートの作成」

更に上記中間層上に、バリア層用塗工液－１（実施例１で調製）を固形分塗工量が  $2 \text{ g/m}^2$  になるように塗工、乾燥してバリア層を形成し、このバリア層上に、受容層用塗工液－１（実施例１で調製）を固形分塗工量が  $5 \text{ g/m}^2$  になるように塗工、乾燥し、その後  $50^\circ\text{C}$  で 48 時間キュアーして受容層を形成した。さらに表面の平滑化のためにカレンダー処理（ロール表面温度  $78^\circ\text{C}$ 、ニップ圧  $2.5 \text{ MPa}$ ）を行い、受容シートを作成した。

#### 「画像形成処理」

得られた受容シートを用いて、実施例 7 と同様に印画後、保護層の形成の際に加圧して画像形成処理を行った。

#### 実施例 10

実施例 9 において「受容シートの作成」を以下のように変更して受容シートを形成した以外は実施例 9 と同様にして画像形成処理を行った。

#### 「受容シートの作成」

実施例 9 の「裏面層の形成」及び「中間層の形成」で得られた、前記中間層上に、バリア層用塗工液－１（実施例 1 で調製）を固形分塗工量が  $2 \text{ g/m}^2$  になるように塗工、乾燥してバリア層を形成し、このバリア層上に、受容層用塗工液－１（実施例 1 で調製）を固形分塗工量が  $5 \text{ g/m}^2$  になるように塗工、乾燥し、その後  $50^\circ\text{C}$  で 48 時間キュアーして受容層を形成した。さらに、受容層表面の平滑化のためにカレンダー処理（ロール表面温度  $78^\circ\text{C}$ 、ニップ圧  $2.5 \text{ MPa}$ ）を行い、直ちに圧力開放下で、受容層面を表面温度  $78^\circ\text{C}$  のロールに 2 秒間接触させて厚さ復元処理を行い、受容シートを得た。

#### 「画像形成処理」

得られた受容シートを用いて、実施例 7 と同様に印画後、保護層

の形成の際に加圧して画像形成処理を行った。

#### 実施例 1 1

##### 「裏面層の形成」

シート状支持体として、厚さ  $150\text{ }\mu\text{m}$  のアート紙（商品名：OK 金藤 N、 $174.4\text{ g/m}^2$ 、王子製紙製）を使用し、その片面に裏面層用塗工液－1（実施例 1 で調製）を乾燥後の固形分塗工量が  $3\text{ g/m}^2$  になるように塗工、乾燥して裏面層を形成した。

##### 「中間層の形成」

次にシート状支持体の裏面層を設けた側と反対側の面上に、中間層用塗工液－5（実施例 5 で調製）を、乾燥後の膜厚が  $65\text{ }\mu\text{m}$  になるように塗工、乾燥して中間層を形成した。

##### 「受容シートの作成」

更に上記中間層上に、バリア層用塗工液－1（実施例 1 で調製）を固形分塗工量が  $2\text{ g/m}^2$  になるように塗工、乾燥してバリア層を形成し、このバリア層上に、受容層用塗工液－1（実施例 1 で調製）を固形分塗工量が  $5\text{ g/m}^2$  になるように塗工、乾燥し、その後  $50^\circ\text{C}$  で 48 時間キュアーして受容層を形成した。さらに、受容層表面の平滑化のためにカレンダー処理（ロール表面温度  $78^\circ\text{C}$ 、ニップ圧  $2.5\text{ MPa}$ ）を行い、直ちに圧力開放下で、受容層面を表面温度  $78^\circ\text{C}$  のロールに 2 秒間接触させて厚さ復元処理を行い、受容シートを得た。

##### 「画像形成処理」

得られた受容シートを用いて、実施例 7 と同様に印画後、保護層の形成の際に加圧して画像形成処理を行った。

#### 比較例 1

中間層の形成において、下記組成の中間層用塗工液－7 を用いて、乾燥後の膜厚が  $35\text{ }\mu\text{m}$  になるように塗工、乾燥して中間層を形

成した以外は、実施例 1 と同様にして受容シートを作成し、印画後の受容シートに加圧処理を行った。

#### 中間層用塗工液－ 7

アクリロニトリル及びアクリル酸エステルを主成分とする共重合体系既発泡中空粒子

(体積中空率 97%、平均粒子径 4.4  $\mu\text{m}$ 、最大粒子径 20  $\mu\text{m}$ )

ポリビニルアルコール (商品名: PVA 205、クラレ製)

スチレンーブタジエンラテックス (商品名: PT1004、日本ゼオン製)

水

比較例 2

中間層の形成において、下記組成の中間層用塗工液－ 8 を用いて、乾燥後の膜厚が 20  $\mu\text{m}$  になるように塗工、乾燥して中間層を形成した以外は、実施例 1 と同様にして受容シートを作成し、印画後の受容シートに加圧処理を行った。

#### 中間層用塗工液－ 8

ポリビニルアルコール (商品名: PVA 205、クラレ製)

スチレンーブタジエンラテックス (商品名: PT1004、日本ゼオン製)

水

比較例 3

中間層の形成において、下記組成の中間層用塗工液－ 9 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして受容シートを作成し、印画後の受容シートに加圧処理を行った。

中間層用塗工液－ 9

アクリロニトリル及びアクリル酸エステルを主成分とする共重合体系既発泡中空粒子

(体積中空率 77%、平均粒子径 15.0  $\mu\text{m}$ 、最大粒子径 35  $\mu\text{m}$ )

ポリビニルアルコール (商品名: PVA 205、クラレ製)

スチレンーブタジエンラテックス (商品名: PT1004、日本ゼオン製)

水

## 比較例 4

中間層の形成において、下記組成の中間層用塗工液－ 10 を用いて、乾燥後の膜厚が 60  $\mu\text{m}$  になるように塗工、乾燥して中間層を形成した以外は、実施例 1 と同様にして受容シートを作成し、印画後の受容シートに加圧処理を行った。

中間層用塗工液－ 10

アクリロニトリル及びアクリル酸エステルを主成分とする共重合体系既発泡中空粒子

(体積中空率 65%、平均粒子径 5.2  $\mu\text{m}$ 、最大粒子径 24  $\mu\text{m}$ )

ポリビニルアルコール (商品名: PVA 205、クラレ製)

スチレンーブタジエンラテックス (商品名: PT1004、日本ゼオン製)

水

## 比較例 5

実施例 4 と同様にして受容シートを作成し、印画後の受容シート

に加圧処理を行った。

但し、中間層の形成において、表面平滑化のためのカレンダー処理を行わなかった。

### 評価

上記の各実施例及び比較例で得られた受容シートについて、それぞれ下記の方法により評価を行い、得られた結果を表 1 に示す。

#### 「印刷平滑度」

印刷平滑度試験機（マイクロトポグラフ、東洋精機製作所製）を使用して、印加圧力 0.1 MPa における加圧開始後 10 m 秒後の印刷平滑度（R<sub>p</sub> 値）を測定した。

#### 「圧縮弾性率」

J I S K 7 2 2 0（硬質発泡プラスチックの圧縮試験方法）に準じて、受容シートの圧縮弾性率を測定した。但し、試験片の高さ（厚さ）は供試受容シートの厚さ（約 200  $\mu$ m）であった。また圧縮速度は 20  $\mu$ m / m i n であった。

#### 「印画品質（1）」（印画濃度、画像均一性）

上記の各実施例及び比較例で得られた印画物を用い、受容シート上に転写された印加エネルギー別の記録画像について、マクベス反射濃度計（商品名：RD-914、K o l l m o r g e n 社製）を使用して、その反射濃度を測定した。印加エネルギーの低い方から 15 ステップ目に相当する高階調部の濃度を印画濃度として表 1 に表示した。

更に記録画像の均一性の評価として、光学濃度（黒）が 0.3 に相当する階調部分における、濃淡むら及び白抜けの有無等について目視観察した。

評価結果の優れたものを◎、良好なものを○、濃淡むら及び白抜けが若干認められるものを△、濃淡むら及び白抜けの欠陥の著しい

ものを×と表示した。

「擦過性評価」

上記の各実施例及び比較例で得られた印画物の表面を、爪による引掻き傷跡のつき易さを目視評価した。評価結果の優れたものを◎、良好なものを○、傷跡が若干あるものを△、傷跡の著しいものを×と表示した。



表 1

	中間層中空粒子			中間層		印刷 平滑度 R p 値 μ m	壓縮 彈性率 MPa	印画加圧 處理	印画 濃度	画像 均一性	表面 擦過性
	平均 粒子径 μ m	最大 粒子径 μ m	體積 中空率 %	中空粒子 含有率 %	厚さ μ m						
実施例 1	4.0	20	93	35	43	1.0	14	有	2.05	◎	○
実施例 2	3.6	19	79	35	25	1.2	18	有	2.00	○	○
実施例 3	3.6	19	79	55	40	1.0	18	有	2.02	◎	○
実施例 4	8.0	25	80	35	50	1.2	16	有	2.04	○	○
実施例 5	4.4	20	88	55	65	0.9	13	有	2.11	◎	○
実施例 6	5.2	24	77	45	33	1.2	17	有	2.01	○	○
実施例 7	4.0	20	93	35	43	1.0	14	有	2.08	◎	○
実施例 8	4.0	20	93	35	43	1.0	14	無	2.05	○	△
実施例 9	3.6	19	79	35	53	0.9	28	有	2.11	◎	◎
實施例 1 0	3.6	19	79	35	53	0.8	21	有	2.15	◎	◎
實施例 1 1	4.4	20	88	55	65	0.8	11	有	2.16	◎	◎
比較例 1	4.4	20	97	35	35	2.8	17	有	2.04	×	○
比較例 2	—	—	—	—	20	0.8	30	有	1.45	△	○
比較例 3	15.0	35	77	35	43	5.2	18	有	1.79	×	○
比較例 4	5.2	24	65	30	60	3.2	21	有	1.92	×	○
比較例 5	8.0	25	80	35	50	2.0	16	有	1.98	△	○

表 1 から明らかなように、本発明の実施例で得られた受容シートは、印画濃度、画像均一性等において実用に適したものであった。また、実施例 8 においては、印画物の加圧処理がされていないため、実用には問題がない程度であるが、擦過性において傷跡が若干認められた。

一方、比較例 1 ～ 5 で得られた受容シートは、印画濃度、或は画像均一性が不十分で実用に適さないものであった。

## 実施例 1 2

### 「中間層の形成」

シート状支持体として、厚さ  $150\ \mu\text{m}$  のアート紙（商品名：OK 金藤 N、 $174.4\ \text{g}/\text{m}^2$ 、王子製紙製）を使用し、その片面に下記組成の中間層用塗工液－11 を乾燥後の厚さが  $48\ \mu\text{m}$  になるように塗工乾燥して中間層を形成した。

#### 中間層用塗工液－11

中空粒子 A：ポリアクリロニトリルを主成分とする既発泡中空粒子  
（平均粒子径  $3.8\ \mu\text{m}$ 、粒子径変動係数 14 %、体積中空率 75 %）

65 部

中空粒子 B：マイクロカプセル型中空粒子（商品名：ニポール MH－5055、日本ゼオン製、平均粒子径  $0.55\ \mu\text{m}$ 、粒子径変動係数 15 %、体積中空率 55 %）

0.5 部

ポリビニルアルコール（商品名：PVA205、クラレ製）

10 部

スチレンーブタジエンラテックス（商品名：PT1004、日本ゼオン製）

24.5 部

水

200 部

### 「熱転写受容シートの形成」

更に上記中間層上に下記組成のバリア層用塗工液－2 を固形分塗

工量が  $2 \text{ g} / \text{m}^2$  になるように塗工、乾燥してバリア層を形成し、更に上記バリア層上に受容層用塗工液－１（実施例１で調製）を固形分塗工量が  $5 \text{ g} / \text{m}^2$  になるように塗工、乾燥し、その後  $50^\circ\text{C}$  で 72 時間キュアーして受容層を形成した。更に上記シート状支持体の受容層塗工面の反対面に下記組成の裏面層用塗工液－２を固形分塗工量が  $3 \text{ g} / \text{m}^2$  になるように塗工、乾燥して裏面層を形成して受容シートを得た。

#### バリア層用塗工液－２

膨潤性無機層状化合物（ナトリウム４珪素雲母、

粒子平均長径  $6.3 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 2700） 30 部  
ポリビニルアルコール（商品名：PVA105、クラレ製）

50 部

スチレン－ブタジエンラテックス（商品名：L-1537、旭化成製） 20 部

水 1100 部

#### 裏面層用塗工液－２

ポリビニルアセタール樹脂（商品名：エスレック KX-1、積水化学工業製） 45 部

ポリアクリル酸エステル樹脂（商品名：ジュリマー AT613、日本純薬製） 25 部

ナイロン樹脂粒子（商品名：MW330、シントーファイン製） 10 部

ステアリン酸亜鉛（商品名：Z-7-30、中京油脂製） 10 部

カチオン系導電剤（商品名：ケミスタット 9800、三洋化成製） 10 部

水／イソプロピルアルコール＝2／3（質量比）混合液 400 部

実施例 13

「中間層の形成」を以下のように変更した以外、は実施例 1 2 と同様にして受容シートを得た。

#### 「中間層の形成」

シート状支持体として、厚さ  $150\ \mu\text{m}$  のアート紙（商品名：OK 金藤 N、 $174.4\ \text{g}/\text{m}^2$ 、王子製紙製）を使用し、その片面に下記組成の中間層用塗工液－1 2 を乾燥後の厚さが  $48\ \mu\text{m}$  になるように塗工乾燥して中間層を形成した。

#### 中間層用塗工液－1 2

中空粒子 A：ポリアクリロニトリルを主成分とする既発泡中空粒子  
（平均粒子径  $3.8\ \mu\text{m}$ 、粒子径変動係数 14 %、体積中空率 75 %） 65 部

中空粒子 B：マイクロカプセル型中空粒子（商品名：ローペーク H P－1055、ロームアンドハース製、平均粒子径  $1.0\ \mu\text{m}$ 、粒子径変動係数 12 %、体積中空率 55 %） 3 部

ポリビニルアルコール（商品名：PVA205、クラレ製） 10 部

スチレン－ブタジエンラテックス（商品名：PT1004、日本ゼオン製） 22 部

水 200 部

#### 評価

上記の各実施例で得られた受容シートについて、それぞれ下記の方法により評価を行い、得られた結果を表 2 に示す。

#### 「印画品質（2）」（印画濃度、画像均一性）

市販の熱転写ビデオプリンター（商品名：DPP－SV55、ソニー社製）を使用し、厚さ  $6\ \mu\text{m}$  のポリエステルフィルムの上にイエロー、マゼンタ、シアンの 3 色それぞれの昇華性染料をバインダーと共に含むインク層を面順次に設けたインクリボンを用いて、各

色のインク層を受容シート表面に接触させ、サーマルヘッドで段階的にコントロールされた加熱を施す事により、所定の画像を受容シートに熱転写させ、各色の中間調の単色及び色重ねの画像をプリントした。

受容シート上に転写された印加エネルギー別の記録画像について、マクベス反射濃度計（商品名：RD-914、Kollmorgen社製）を用いて、その反射濃度を測定した。印加エネルギーの低い方から15ステップ目に相当する高階調部の濃度を印画濃度として表1に表示した。印画濃度が2.0以上であれば、実用に十分適する。

更に光学濃度（黒）が0.3に相当する階調部分の記録画像の均一性を、濃淡むら及び白抜けの有無について目視評価した。評価結果の優秀なものを◎、良好なものを○、濃淡ムラ及び白抜けの若干あるものを△、濃淡むら及び白抜けの欠陥の著しいものを×と表示した。

#### 「受容シートの凹み」

市販の熱転写ビデオプリンター（商品名：M1、ソニー社製）を改造して、搬送ロールのニップ圧を上げた。圧力試験フィルム（商品名：プレスケール、富士写真フィルム社製）を用いて測定したニップ圧は、 $50\text{ kg/cm}^2$ であった。この試験機を用いて搬送ロールによる受容シートの凹みを目視評価した。

凹みの全く見えないものを◎、凹みの殆ど見えないものを○、凹みの著しいものを×とした。

上記、評価が○レベル以上であれば実用に十分適する。

表 2

	中空粒子 A				中空粒子 B				中空粒 子粒子 径比率 $L_B/L_A$	印刷 平滑度 Rp 値 ( $\mu\text{m}$ )	印画 濃度	画像 均一性	受容 シート (凹み)	画像の 滲み
	平均粒 子径 $L_A$ ( $\mu\text{m}$ )	粒子径 変動 係数 (%)	体積 中空率 (%)	配合 部数 (部)	平均粒 子径 $L_B$ ( $\mu\text{m}$ )	粒子径 変動 係数 (%)	体積 中空率 (%)	配合 部数 (部)						
実施例 12	3.8	14	75	65	0.55	15	55	0.5	0.14	1.0	2.11	◎	○	○
実施例 13	3.8	14	75	65	1	12	55	3	0.26	1.0	2.11	◎	◎	○

## 実施例 1 4

## 「中間層の形成」

シート状支持体として、厚さ  $150\ \mu\text{m}$  のアート紙（商品名：OK 金藤 N、 $174.4\ \text{g}/\text{m}^2$ 、王子製紙製）を使用し、その片面に下記組成の中間層用塗工液－13 を、乾燥後の膜厚が  $51\ \mu\text{m}$  になるように塗工乾燥して中間層を形成した。

中間層用塗工液－13

アクリロニトリル及びメタクリロニトリルを主成分とする 45 部  
共重合体からなる既発泡中空粒子（平均粒子径  $3.2\ \mu\text{m}$ 、  
体積中空率 76%、隔壁樹脂 T g  $152^\circ\text{C}$ ）

ポリビニルアルコール（商品名：PVA 205、クラレ製）

10 部

スチレン－ブタジエンラテックス（商品名：PT1004、日本ゼ  
オン製）

45 部

水

250 部

## 「バリア層及び受容層の形成」

更に上記中間層上にバリア層用塗工液－2（実施例 12 で調製）を、固形分塗工量が  $2\ \text{g}/\text{m}^2$  になるように塗工乾燥してバリア層を形成し、更に上記バリア層上に受容層用塗工液－1（実施例 1 で調製）を、固形分塗工量が  $5\ \text{g}/\text{m}^2$  になるように塗工乾燥し、受容層を形成した。

## 「受容シート層の形成」

次にシート状支持体の受容層を設けた側とは反対側の面上に裏面層用塗工液－1（実施例 1 で調製）を、乾燥後の固形分塗工量が  $3\ \text{g}/\text{m}^2$  になるように塗工乾燥して裏面層を形成し、その後  $50^\circ\text{C}$  で 48 時間キュアーして受容層を形成した。さらに、受容層表面の平滑化のためにカレンダー処理（ロール表面温度  $80^\circ\text{C}$ 、ニップ圧

2. 5 MPa) を行い、受容シートを得た。

#### 実施例 15

実施例 14 の中間層の形成において、下記組成の中間層用塗工液－14 を、乾燥後の膜厚が  $52\ \mu\text{m}$  になるように塗工乾燥して中間層を形成した以外は実施例 14 と同様にして受容シートを得た。

##### 中間層用塗工液－14

アクリロニトリル及びメタクリロニトリルを主成分とする 45 部  
共重合体からなる既発泡中空粒子（平均粒子径  $8\ \mu\text{m}$ 、  
体積中空率 76%、隔壁樹脂 Tg  $152^\circ\text{C}$ ）

ポリビニルアルコール（商品名：PVA205、クラレ製）

10 部

スチレン－ブタジエンラテックス（商品名：PT1004、日本ゼ  
オン製）

45 部

水

250 部

#### 実施例 16

実施例 14 の中間層の形成において、下記組成の中間層用塗工液－15 を、乾燥後の膜厚が  $45\ \mu\text{m}$  になるように塗工乾燥して中間層を形成した以外は実施例 14 と同様にして受容シートを得た。

##### 中間層用塗工液－15

アクリロニトリル及びメタクリロニトリルを主成分とする 55 部  
共重合体からなる既発泡中空粒子（平均粒子径  $3.4\ \mu\text{m}$ 、  
体積中空率 65%、隔壁樹脂 Tg  $152^\circ\text{C}$ ）

ポリビニルアルコール（商品名：PVA205、クラレ製）

10 部

スチレン－ブタジエンラテックス（商品名：PT1004、日本ゼ  
オン製）

35 部

水

250 部



## 実施例 1 7

実施例 1 4 の中間層の形成において、下記組成の中間層用塗工液－1 6 を、乾燥後の膜厚が  $65\ \mu\text{m}$  になるように塗工乾燥して中間層を形成した以外は実施例 1 4 と同様にして受容シートを得た。

中間層用塗工液－1 6

アクリロニトリル及びメタクリロニトリルを主成分とする 40 部  
共重合体からなる既発泡中空粒子（平均粒子径  $3.3\ \mu\text{m}$ 、  
体積中空率 85 %、隔壁樹脂  $T_g\ 152^\circ\text{C}$ ）

ポリビニルアルコール（商品名：PVA 205、クラレ製）

10 部

スチレン－ブタジエンラテックス（商品名：PT 1004、日本ゼ  
オン製）

50 部

水 250 部

## 実施例 1 8

実施例 1 4 の中間層の形成において、下記組成の中間層用塗工液－1 7 を、乾燥後の膜厚が  $51\ \mu\text{m}$  になるように塗工乾燥して中間層を形成した以外は実施例 1 4 と同様にして受容シートを得た。

中間層用塗工液－1 7

アクリロニトリル及びメタクリロニトリルを主成分とする 45 部  
共重合体からなる既発泡中空粒子（平均粒子径  $3.5\ \mu\text{m}$ 、  
体積中空率 78 %、隔壁樹脂  $T_g\ 131^\circ\text{C}$ ）

ポリビニルアルコール（商品名：PVA 205、クラレ製）

10 部

スチレン－ブタジエンラテックス（商品名：PT 1004、日本ゼ  
オン製）

45 部

水 250 部

## 実施例 1 9

実施例 1 4 の中間層の形成において、下記組成の中間層用塗工液－1 8 を、乾燥後の膜厚が  $54\ \mu\text{m}$  になるように塗工乾燥して中間層を形成した以外は実施例 1 4 と同様にして熱転写受容シートを得た。

#### 中間層用塗工液－1 8

アクリロニトリル及びメタクリロニトリルを主成分とする 4 0 部  
共重合体からなる既発泡中空粒子（平均粒子径  $3.2\ \mu\text{m}$ 、  
体積中空率 7 6 %、隔壁樹脂 T g  $152^\circ\text{C}$ ）

マイクロカプセル型中空粒子（商品名：ローペーク H P － 5 部  
1 0 5 5、ロームアンドハース製、平均粒子径  $1.0\ \mu\text{m}$ 、  
体積中空率 5 5 %、隔壁樹脂 T g  $100^\circ\text{C}$ ）

ポリビニルアルコール（商品名：P V A 2 0 5、クラレ製）

1 0 部

スチレン－ブタジエンラテックス（商品名：P T 1 0 0 4、日本ゼ  
オン製）

4 5 部

水

2 5 0 部

#### 実施例 2 0

実施例 1 4 の中間層の形成において、下記組成の中間層用塗工液－1 9 を、乾燥後の膜厚が  $58\ \mu\text{m}$  になるように塗工乾燥して中間層を形成した以外は実施例 1 4 と同様にして熱転写受容シートを得た。

#### 中間層用塗工液－1 9

アクリロニトリル及びメタクリロニトリルを主成分とする 3 4 部  
共重合体からなる既発泡中空粒子（平均粒子径  $3.2\ \mu\text{m}$ 、  
体積中空率 7 6 %、隔壁樹脂 T g  $152^\circ\text{C}$ ）

マイクロカプセル型中空粒子（商品名：ローペーク H P － 1 1 部  
1 0 5 5、ロームアンドハース製、平均粒子径  $1.0\ \mu\text{m}$ 、

体積中空率 55%、隔壁樹脂 Tg 100℃)

ポリビニルアルコール (商品名: PVA 205、クラレ製)

10部

スチレン-ブタジエンラテックス (商品名: PT1004、日本ゼオン製)

45部

水

250部

#### 実施例 2 1

実施例 1 4 の中間層の形成において、前記の中間層用塗工液-13を、乾燥後の膜厚が 29  $\mu\text{m}$  になるように塗工乾燥して中間層を形成した以外は実施例 1 4 と同様にして熱転写受容シートを得た。

#### 実施例 2 2

実施例 1 4 の中間層の形成において、前記の中間層用塗工液-13を、乾燥後の膜厚が 72  $\mu\text{m}$  になるように塗工乾燥して中間層を形成した以外は実施例 1 4 と同様にして熱転写受容シートを得た。

#### 実施例 2 3

実施例 1 4 の中間層の形成において、下記組成の中間層用塗工液-20を、乾燥後の膜厚が 40  $\mu\text{m}$  になるように塗工乾燥して中間層を形成した以外は実施例 1 4 と同様にして受容シートを得た。

#### 中間層用塗工液-20

アクリロニトリル及びメタクリロニトリルを主成分とする 35部  
共重合体からなる既発泡中空粒子 (平均粒子径 3.2  $\mu\text{m}$ 、  
体積中空率 76%、隔壁樹脂 Tg 152℃)

ポリビニルアルコール (商品名: PVA 205、クラレ製)

10部

スチレン-ブタジエンラテックス (商品名: PT1004、日本ゼオン製)

55部

水

250部

## 実施例 2 4

実施例 1 4 の中間層の形成において、下記組成の中間層用塗工液－2 1 を、乾燥後の膜厚が  $7.4 \mu\text{m}$  になるように塗工乾燥して中間層を形成した以外は実施例 1 4 と同様にして受容シートを得た。

中間層用塗工液－2 1

アクリロニトリル及びメタクリロニトリルを主成分とする 65 部  
共重合体からなる既発泡中空粒子（平均粒子径  $3.2 \mu\text{m}$ 、  
体積中空率 76%、隔壁樹脂 Tg  $152^\circ\text{C}$ ）

ポリビニルアルコール（商品名：PVA 205、クラレ製）

10 部

スチレン－ブタジエンラテックス（商品名：PT 1004、日本ゼ  
オン製）

25 部

水

250 部

## 評価

上記の各実施例で得られた受容シートについて、それぞれ下記の方法により評価を行い、得られた結果を表 3 に示す。

「印画品質（3）」（印画濃度、画像均一性、耐熱性）

市販の熱転写ビデオプリンター（商品名：UP-DR 100、ソニー社製）を用いて、厚さ  $6 \mu\text{m}$  のポリエステルフィルムの上にイエロー、マゼンタ、シアン 3 色それぞれの昇華性染料をバインダーと共に含むインク層を設けたインクシートを用いて、各色のインク層面を順次に供試受容シートに接触させ、サーマルヘッドで段階的にコントロールされた加熱を施す事により、所定の画像を受容シートに熱転写させ、各色の中間調の単色及び色重ねの画像をプリントした。

受容シートに転写された印加エネルギー別の記録画像について、マクベス反射濃度計（商品名：RD-914、Kollmorgen

n 社製) を用いて、その反射濃度を測定した。印加エネルギーの低い方から 15 ステップ目に相当する高階調部の反射濃度を印画濃度として表 1 に表示した。印画濃度が 2.0 以上であれば実用に十分適する。

更に光学濃度(黒)が 0.3 に相当する階調部分の記録画像の均一性を、濃淡むら及び白抜けの有無について目視評価した。評価結果の優秀なものを◎、良好なものを○、濃淡むら及び白抜けがある物を△、濃淡むら及び白抜けの欠陥の著しいものを×と表示した。評価が○以上であれば実用に十分適する。

更に受容シートの耐熱性の評価として、最高濃度 2.1 付近のサーマルヘッドによる記録画像部の凹みを目視評価した。評価結果の優秀なものを◎、良好なものを○、記録画像部の凹みが目立つものを△、記録画像部の凹みが著しいものを×と表示した。評価が○以上であれば実用に十分適する。

表 3

	既発泡中空粒子 A				中間層		印刷平滑度 R p 値 ( $\mu$ m)	印画濃度	画像 均一性	受容 シート 耐熱性 (凹み)
	平均 粒子径 ( $\mu$ m)	体積 中空率 (%)	全中空粒子 に対する 質量比率 (%)		厚さ ( $\mu$ m)	全中空粒子 質量比率 (%)				
				モ/マ- 種類 (*1)						
実施例14	3.2	76	2.15	AN/MAN	51	45	0.9	2.15	◎	◎
実施例15	8	76	2.12	AN/MAN	52	45	1.3	2.12	○	◎
実施例16	3.4	65	2.07	AN/MAN	45	55	1.0	2.07	○	◎
実施例17	3.3	85	2.18	AN/MAN	65	40	0.9	2.18	◎	◎
実施例18	3.5	78	2.16	AN/MAN	51	45	1.0	2.16	◎	○
実施例19	3.2	76	2.11	AN/MAN	54	45	0.9	2.11	◎	◎
実施例20	3.2	76	2.05	AN/MAN	58	45	1.0	2.05	○	○
実施例21	3.2	76	2.09	AN/MAN	29	45	1.2	2.09	○	◎
実施例22	3.2	76	2.18	AN/MAN	72	45	0.9	2.18	◎	◎
実施例23	3.2	76	2.07	AN/MAN	40	35	1.1	2.07	○	◎
実施例24	3.2	76	2.17	AN/MAN	74	65	0.9	2.17	◎	◎

(\*1) AN : アクリロニトリル、MAN : メタクリロニトリル

### 産業上の利用可能性

本発明の受容シートは、中空粒子を含有する中間層を有し、印刷平滑度を一定値以下にすることにより、濃淡ムラや白抜け等が改善され、高感度、高画質記録用の受容シートに適したものである。また本発明の印画処理方法により、印画表面の引掻き傷や当て傷の発生を改善することが可能となり、染料熱転写プリンターによる画像形成に適用できる。また、好ましい態様において、本発明の受容シートはさらに、圧縮に対する十分な強度を有し、凹みが発生しない。さらに好ましい態様において、本発明の受容シートは十分な耐熱性も有する。

## 請 求 の 範 囲

1. シート状支持体の少なくとも一面に、中空粒子を含有する中間層、画像受容層を順次形成した熱転写受容シートにおいて、前記中空粒子の平均粒子径が $0.2 \sim 35 \mu\text{m}$ で、かつ体積中空率が $30 \sim 97\%$ であり、さらに前記熱転写受容シート表面の、マイクロトポグラフを用いて、印加圧力 $0.1 \text{ MPa}$ 、加圧開始 $10 \text{ m秒}$ 後に測定された印刷平滑度（ $R_p$ 値）が、 $1.5 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする熱転写受容シート。

2. 前記中間層の厚さが $20 \sim 90 \mu\text{m}$ である請求項1に記載の熱転写受容シート。

3. 前記中間層の全固形分質量に対する、全中空粒子の質量比率が $30 \sim 75$ 質量%である、請求項1または2に記載の熱転写受容シート。

4. 前記中間層と前記画像受容層との間に積層されたバリア層を有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の熱転写受容シート。

5. 前記シート状支持体がセルロースパルプを主成分とするシート状支持体である、請求項1～4のいずれか1項に記載の熱転写受容シート。

6. 前記シート状支持体の画像受容層が設けられていない側に、少なくとも高分子樹脂と有機及び／又は無機微粒子とを含有する裏面層を有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の熱転写受容シート。

7. 前記熱転写受容シートの、JIS K 7220に基づく圧縮弾性率が $30 \text{ MPa}$ 以下である、請求項1～6のいずれか1項に記載の熱転写受容シート。

8. 前記中間層が、平均粒子径の異なる2種の中空粒子Aと中空



粒子 B とを含有し、各々の中空粒子の平均粒子径  $L_A$  ( $\mu m$ ) と平均粒子径  $L_B$  ( $\mu m$ ) とが下記関係式 (1) ~ (3) を同時に満たす、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の熱転写受容シート：

$$L_A = 2 \sim 35 \mu m \quad (1)$$

$$L_B = 0.2 \sim 9 \mu m \quad (2)$$

$$0.05 \leq L_B / L_A \leq 0.4 \quad (3)。$$

9. 前記中間層が、前記中空粒子として、ガラス転移温度が  $130^\circ C$  以上である重合体材料により隔壁の形成された中空粒子を含有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の熱転写受容シート。

10. ガラス転移温度が  $130^\circ C$  以上である重合体材料により隔壁の形成された前記中空粒子の重合体材料が、ニトリル系モノマーを主成分として含有する成分から得られる、請求項 9 に記載の熱転写受容シート。

11. 前記ニトリル系モノマーが、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 $\alpha$ -クロルアクリロニトリル、 $\alpha$ -エトキシアクリロニトリル、フマロニトリルから選択される少なくとも一種である、請求項 10 に記載の熱転写受容シート。

12. 請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の熱転写受容シートを用いて、染料熱転写プリンターにより印画時および／または印画後に、熱転写受容シート表面に対して、 $1.0 MPa$  以上の加圧処理を行う画像形成方法。

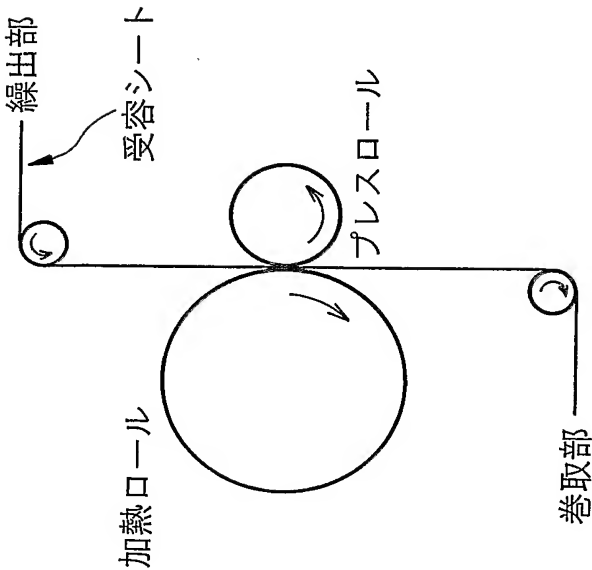
13. シート状支持体の少なくとも一面に、中空粒子を含有する中間層、画像受容層を順次形成した熱転写受容シートの製造方法において、前記シート状支持体の少なくとも一面に、平均粒子径が  $0.2 \sim 35 \mu m$  で、かつ体積中空率が  $30 \sim 97\%$  である中空粒子を含有する中間層用塗工液を塗工、乾燥して前記中間層を設けた後、および／またはこの中間層上に前記画像受容層を設けた後に、加熱

ロールとプレスロールからなる一対のロールのニップ部を通して平滑化処理工程を施し、当該熱転写受容シート表面の、マイクロトポグラフを用いて、印加圧力  $0.1 \text{ MPa}$ 、加圧開始  $10 \text{ m}$  秒後に測定された印刷平滑度 ( $R_p$  値) を、 $1.5 \mu\text{m}$  以下とすることを特徴とする熱転写受容シートの製造方法。

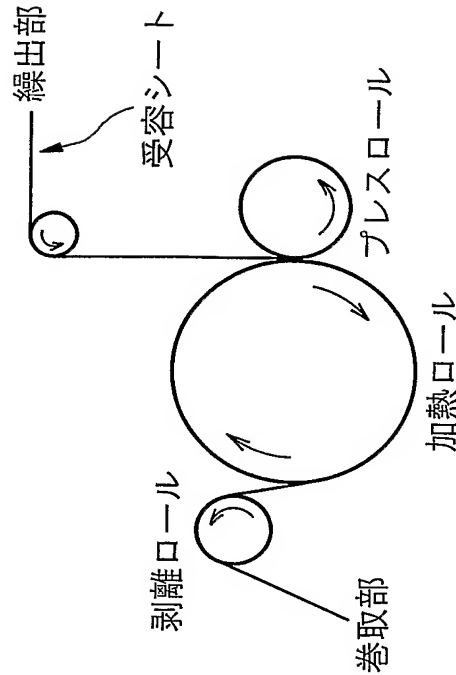
14. 前記平滑化処理工程の後に、さらに引き続いて、加圧開放の状態で、熱転写受容シート表面を加熱ロールに接触させて加熱する、厚さ復元処理工程を有する請求項13に記載の熱転写受容シートの製造方法。

Fig.1

(a)



(b)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011512

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B41M5/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B41M5/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-200851 A (Ricoh Co., Ltd.), 16 July, 2002 (16.07.02), Full text (Family: none)	1-7, 12-14 8-11
X A	JP 2002-166660 A (Ricoh Co., Ltd.), 11 June, 2002 (11.06.02), Full text (Family: none)	1-7, 12-14 8-11
X A	JP 2001-39043 A (Ricoh Co., Ltd.), 13 February, 2001 (13.02.01), Full text & US 6372689 B1	1-7, 12-14 8-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 October, 2004 (29.10.04)

Date of mailing of the international search report

22 November, 2004 (22.11.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011512

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-138641 A (Ricoh Co., Ltd.), 22 May, 2001 (22.05.01), Full text (Family: none)	1-7, 12-14 8-11
X A	JP 6-143848 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 24 May, 1994 (24.05.94), Full text (Family: none)	1-7, 12-14 8-11
X A	JP 6-227159 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 16 August, 1994 (16.08.94), Full text (Family: none)	1-7, 12-14 8-11
X A	JP 8-80685 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 26 March, 1996 (26.03.96), Full text (Family: none)	1-7, 12-14 8-11
X A	JP 9-99651 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 15 April, 1997 (15.04.97), Full text; all drawings (Family: none)	1-7, 12-14 8-11
X A	JP 2002-103826 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 09 April, 2002 (09.04.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-7, 12-14 8-11
X A	JP 4-275194 A (Oji Paper Co., Ltd.), 30 September, 1992 (30.09.92), Full text (Family: none)	1-7, 12-14 8-11
X A	JP 5-169845 A (Kanzaki Paper Mfg. Co., Ltd.), 09 July, 1993 (09.07.93), Full text (Family: none)	1-7, 12-14 8-11

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B41M5/38

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B41M5/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2002-200851 A (株式会社リコー) 2002. 07. 16, 全文 (ファミリーなし)	1-7, 12-14 8-11
X A	JP 2002-166660 A (株式会社リコー) 2002. 06. 11, 全文 (ファミリーなし)	1-7, 12-14 8-11
X A	JP 2001-39043 A (株式会社リコー) 2001. 02. 13, 全文 & US 6372689 B1	1-7, 12-14 8-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 10. 2004

国際調査報告の発送日

22.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 野田 定文

2H 3155

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P 2001-138641 A (株式会社リコー) 2001. 05. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-7, 12-14 8-11
X A	J P 6-143848 A (三菱製紙株式会社) 1994. 05. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-7, 12-14 8-11
X A	J P 6-227159 A (三菱製紙株式会社) 1994. 08. 16, 全文 (ファミリーなし)	1-7, 12-14 8-11
X A	J P 8-80685 A (三菱製紙株式会社) 1996. 03. 26, 全文 (ファミリーなし)	1-7, 12-14 8-11
X A	J P 9-99651 A (大日本印刷株式会社) 1997. 04. 15, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-7, 12-14 8-11
X A	J P 2002-103826 A (大日本印刷株式会社) 2002. 04. 09, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-7, 12-14 8-11
X A	J P 4-275194 A (王子製紙株式会社) 1992. 09. 30, 全文 (ファミリーなし)	1-7, 12-14 8-11
X A	J P 5-169845 A (神崎製紙株式会社) 1993. 07. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-7, 12-14 8-11